E. VALENTA

PHOTOGRAPHISCHE CHEMIE UND CHEMIKALIENKUNDE

TEIL 1: ANORGANISCHE CHEMIE

ZWEITE AUFLAGE

RESEARCH LIBRARY
THE GETTY RESEARCH INSTITUTE

JOHN MOORE ANDREAS COLOR CHEMISTRY LIBRARY FOUNDATION

Photographische Chemie

und Chemikalienkunde

mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe.

Von

Eduard Valenta,
Regierungsrat, Sektionsvorstand und Professor an der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien.

I. Teil:
Anorganische Chemie.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 12 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle (Saale).
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1921.

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/photographischec01vale

Vorwort zur ersten Auflage.

Die Photographie und die auf derselben basierenden photomechanischen Druckverfahren haben in den letzten Jahrzehnten Fortschritte zu verzeichnen gehabt, wie nur wenige andere Techniken.

Die Anzahl der Chemikalien, welche benötigt werden, sowie die chemischen Prozesse, welche dem Praktiker bei Ausübung seines Berufes in den Weg treten, ist eine sehr große geworden, und damit dürfte aber auch das Bedürfnis desjenigen, der diese Verfahren ausübt und von Haus aus keine oder nur ungenügende chemische Kenntnisse besitzt, sich solche zu erwerben bzw. seine Kenntnisse auf chemischem Gebiete zu vermehren, ein erhöhtes geworden sein. Dieses Buch ist bestimmt, diesem Zwecke zu dienen, indem es denjenigen, der das Bedürfnis fühlt, zum genannten Zweck Chemie zu studieren, in das Studium der Chemie und Photochemie einführen soll.

Andererseits soll das Buch als „Chemikalienkunde" dienen und auch dem praktischen Chemiker, welcher sich mit der Herstellung photographischer Artikel befaßt, nützlich sein; ich habe deshalb in demselben auf die Darstellung und Prüfung von in den Reproduktionstechniken häufiger verwendeten Chemikalien und photographischen Präparaten Gewicht gelegt und auch durch Angabe der neueren Literatur bei Besprechung dieser Artikel dem Leser des Buches, welcher sich auf einem bestimmten Gebiet genauer zu instruieren wünscht, dieses letztere zu erleichtern gesucht.

Die in den graphischen Drucktechniken verwendeten Papiere, ferner die Pigment- und sonstigen Farbstoffe, ebenso die zur Herstellung von fertigen Druckfarben nötigen Präparate habe ich ebenfalls etwas ausführlicher mit Bezug auf deren Zusammensetzung, Darstellung, häufiger vorkommende Verfälschungen und Prüfung der Materialien besprochen.

Unter den zahlreichen organischen Verbindungen, welche zu photographischen Zwecken dienen, oder in den verschiedenen photomechanischen Druckverfahren Verwendung finden, sind es insbesondere die der aromatischen Gruppe entnommenen Entwicklersubstanzen, deren fabriksmäßige Erzeugung heute vielfach betrieben wird und den Gegenstand zahlreicher Patente bildet.

Es erschien mir daher bei der Wichtigkeit des Gegenstandes angezeigt, außer der schematischen Beschreibung, auch die allgemeine

Theorie dieser Entwicklersubstanzen in den Bereich der Besprechung zu ziehen und den systematischen Gang bei der Analyse von mit solchen Präparaten hergestellten Entwicklern zu berücksichtigen.

Wien, im Juli 1898.

Der Verfasser.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die Drucklegung der zweiten Auflage wurde infolge Eintretens verschiedener Umstände, zuletzt durch den Weltkrieg, sehr verzögert. Der zwischen dem Erscheinen der ersten und jenem der zweiten liegende größere Zeitraum brachte es mit sich, daß einzelne Abschnitte des Buches, insbesondere des zweiten Teiles: „Organische Chemie", einer völligen Umarbeitung unterzogen werden mußten, und daß der Umfang des Buches, trotz vorgenommener Streichungen im Texte der ersten Auflage, infolge der großen Menge von neuem, in das Buch aufzunehmenden Material eine nicht unbedeutende Vergrößerung erfahren hat.

In der Neuauflage wurden die verschiedenen, seit dem Erscheinen der ersten Auflage in die Photographie und die photomechanischen Druckverfahren eingeführten Chemikalien und Präparate aufgenommen, die modernen Kopierverfahren und die denselben zugrunde liegenden chemischen Prozesse besprochen. Desgleichen das Verhalten vieler, insbesondere organischer Verbindungen gegenüber dem Sonnenlichte sowie den ultravioletten Strahlen, auch in Fällen, wo dasselbe bisher in der praktischen Photographie noch keine Verwendung gefunden hat, aber von besonderem Interesse für den Photochemiker ist. Das Radium und die radioaktiven Substanzen sowie deren Strahlungen, das Verhalten einiger Chemikalien gegen diese sowie gegen Röntgenstrahlen ist kurz beschrieben worden.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der fabriksmäßigen Herstellung von Trockenplatten, Films, photographischen Papieren usw. gewidmet, und auch jener Ersatzmittel, welche mit gutem Erfolge während des Weltkrieges an Stelle von einigen nur schwer erhältlichen oder im Preise unerschwinglich gewordenen Präparaten Verwendung fanden, gedacht.

Wien, im Oktober 1920.

E. Valenta.

Inhalt.

I. Teil.

Anorganische Chemie.

Seite

Einleitung 1
Chemie-Physik, chemische Verbindungen, Reaktionen, Analyse-Synthese, Grundstoffe, Metalle, Metalloide, Chemische Grundgesetze, Verbindungsgewichte, chemische Verwandtschaft, Symbole, Atomgewichtstabelle.

Nichtmetalle.

Sauerstoff 5
Ozon 6. Allotropie 7.

Wasserstoff 7
Eigenschaften, Reduktion 7. Katalysatoren 8. Oxyde des Wasserstoffs, Wasser, Lösung, Kristallisation, Kristallwasser, Kalzinieren, Destillation usw. 8—9. Prüfung des W. zu photographischen Zwecken 10. Wasserstoffdioxyd 10. Status nascens, Autoxydation, Russeleffekt, Katatypie 11.

Stickstoff 12
Atmosphärische Luft, Argon, Helium, Krypton, Neon, Xenon 12. Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff 12. Gesetz der multiplen Proportionen, Atomtheorie, chemische Formeln, Moleküle, Atome, Molekulargewicht, Atomgewicht, Avogadrosches Gesetz 13. Molekulargewichtsbestimmung 14. Stöchiometrie, Salpetersäure 15. Säuren, Basen, Salze 16. Aetzung von Metallen mit Salpetersäure, Stickoxydul, Untersalpetrige Säure, Stickstoffoxyd 18. Stickstofftrioxyd, Stickstoffdioxyd 19. Stickstoff und Wasserstoff 19. Ammoniak, Gewinnung aus Luftstickstoff 19. Ammonium 20. Stickstoffwasserstoffsäure, Hydroxylamin, Hydrazin 21.

Kohlenstoff 22
Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlensäure 23. Kohlenoxyd. Kohlenstoff und Wasserstoff: Methan, Aethan, Aethylen, Azetylen, Wertigkeit (Valenz) 24. Radikale, rationelle oder Konstitutionsformeln 25.

Chlor 25
Chlorwasserstoff, Salzsäure, Haloidsalze 27, 28. Chlor und Sauerstoff 29. Unterchlorige Säure, Chlorige Säure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Chlorstickstoff 29. Chlor und Kohlenstoff 30. Tetrachlorkohlenstoff, Phosgen 30.

Brom 30
Bromwasserstoff 30.

Jod 31
Jodwasserstoff, Dissoziation, umkehrbare Reaktionen 31. Reaktionsgeschwindigkeit, Gleichgewichtszustand, Massenwirkungsgesetz, Jodsäure 32. Jodstickstoff 33.

Seite

Fluor 33
Fluorwasserstoff (Flußsäure) 33. Halogene, Umsetzung derselben mit Halogenmetallsalzen 34.

Schwefel 34
Oxyde und Oxysäuren des Schwefels 36. Schwefeldioxyd, Unterschweflige (hydroschweflige) Säure, Schwefeltrioxyd 36. Schwefelsäure 37. Ueberschwefelsäure, Thioschwefelsäure 39. Polythionsäuren 40. Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff 40. Schwefelwasserstoff, Sulfide, Wasserstoffpersulfid, Schwefelkohlenstoff 41. Schwefel-Chlorverbindungen 42.

Selen 42
Allotrope Modifikationen 42. Selentonung, Selendioxyd, Selensäure, Selenosulfosäure 43.

Tellur 43
Tellurchlorid, Tellurtonungsbäder 43.

Silizium 44
Siliziumdioxyd, Kieselsäuren 44. Kolloide, Gel, Sol, Hydrosol 45. Siliziumwasserstoff, Siliziumchlorid, Siliziumfluorid, Kieselfluorwasserstoffsäure 46.

Bor 46
Borsäuren 46.

Phosphor 47
Gewöhnlicher und roter Phosphor, Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff 48. Oxyde und Säuren, Phosphorige Säure, Phosphorpentoxyd, Phosphorsäuren 48, 49. Phosphor und Wasserstoff, Phosphorwasserstoffe 49. Verbindungen von Phosphor mit Chlor, Brom, Jod, Fluor und Schwefel 50.

Arsen 50
Arsentrioxyd, Arsenige Säure, Arsenpentoxyd, Arsensäure, Arsenwasserstoff, Arsenhalogenverbindungen, Arsensulfide 51.

Die Metalle.

Physikalisches und chemisches Verhalten 52
Spezifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Verdampfung 52. Erze, Legierungen 53. Metalloxyde und -säuren (Allgemeines) 54.

Elektrolytische Dissoziation, Ionentheorie 54

Hydrolyse 56

Elektrolyse 56
I. Anwendung der Galvanostegie im Buchdruck und in den Reproduktionsverfahren 57. Verstählen, Vernickeln von Druckplatten, Vermessingen von Stereotypen, Verkupfern von Klischees. II. Anwendung der Galvanoplastik zur Herstellung von Druckplatten: Galvanos, Photogalvanographie, Photogalvanotypie 58. Galvanographie, Stilographie, Glyphographie, Galvanokaustik, Anfertigung von Depotplatten, Elektrotypie 59.

Einteilung der Metalle . . . . . 59—60

Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium 60
Kaliumhydroxyd 60. Kalilauge, Kaliumnitrat 61. Kaliumnitrit, chemische Sensibilisatoren, Kaliumkarbonat 62. Gereinigte

Seite

Pottasche, Prüfung auf Verunreinigungen, Kaliumbikarbonat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid 63. Kaliumbromid für Zwecke der Emulsionsbereitung, Prüfung, Kaliumjodid, Darstellung 64. Prüfung, Verwendung zum Verstärken und Abschwächen von Negativen, Kaliumchlorat, Kaliumperchlorat, Kaliumhypochlorit 65. Kaliumsulfit, Kaliumsulfat, Kaliumpersulfat (Anthion), Kaliwasserglas 66. Schwefelverbindungen des Kaliums, Kaliumphosphate 67.

Natrium 67
Natriumoxyd und -superoxyd 67. Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat 68. Natriumbikarbonat, Natriumperkarbonat, Natriumnitrat, Natriumnitrit, Natriumchlorid 69. Natriumbromid, Natriumjodid, Natriumfluorid 70. Natriumphosphate, Natriumsulfat, Natriumhydrosulfat 71. Natriumsulfit 72. Natriumbisulfit, saure Sulfitlauge, Natriumhydrosulfit, Natriumthiosulfat (Fixiernatron) 73. Prüfung des käuflichen Salzes — Verhalten gegen Säuren 74. gegen Alaunlösungen, gegen Chlor, Brom und Jod, Wirkung als Fixiermittel in der Photographie 75. Fixierbäder (gewöhnliche, saure, Alaunfixierbäder, Schnellfixierbäder) 76. Verhalten gegen metallisches Silber, Wirkung im Entwickler, Natriumsulfid, Natriumborate 77. Natriumsilikate 78.

Lithium 78
Lithiumhydroxyd, Lithiumkarbonat 78. Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumjodid, Lithiumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumammoniumchromat 79.

Ammoniumverbindungen 79
Ammoniumkarbonate 79. Ammoniumnitrat, Ammoniumchlorid 80. Ammoniumbromid, Ammoniumjodid 81. Ammoniumthiosulfat, Ammoniumsulfit, Ammoniumsulfat, Ammoniumpersulfat 82. Abschwächende Wirkung auf Silberbilder 83 Zerstörung von Farbschleier, von Fixiernatron, Gelatinerelief mittels Persulfat, Verwendung als Aetzmittel, zu Blitzpulvern usw., Ammoniumsulfid 84. Ammoniumsulfhydrat, Schwefelammonium 85.

Metalle der Erdalkalien.

Kalzium 85
Kalziumoxyd, Kalziumkarbid, Kalziumhydroxyd, Kalziumkarbonat 86. Solnhofener Kalkschiefer 86 Lithographie, Steinschleifpräparate, Photolithographie, Kalziumsulfat 87. Chlorkalk, Kalziumsulfit, Kalziumnitrat, Kalziumchlorid 88. Kalziumbromid, Kalziumfluorid, Kalziumsulfid 89.

Barium 90
Bariumoxyde, Bariumhydroxyd, Bariumnitrat, Bariumkarbonat, Bariumsulfat 90. Verwendung von — als Druckfarbe und bei Herstellung von Barytpapier, Bariumchlorid, Bariumjodid, Bariumsulfid 91.

Strontium 92
Strontiumchlorid, Strontiumbromid, Strontiumjodid, Sulfide des Kalziums, Bariums und Strontiums (Leuchtfarben, Luminographie) 92.

Glas 93
Einteilung der Gläser 93. Verwendung farbiger Gläser zu photographischen Zwecken, Prüfung solcher Gläser, Optische Gläser 94. Uviolglas 95.

Zinkgruppe.

Magnesium 95
Magnesiummetall als künstliche Lichtquelle (Pustlicht, Blitzpulver, Zeitlichtpulver) 95. Magnesiumoxyd, Magnesiumnitrat,

Seite

Magnesiumkarbonat, Magnesiumchlorid 96. Magnesiumjodid, Magnesiumsulfat, Silikate des Magnesiums 97.

Zink 97
Zink für Reproduktionszwecke, Herstellung, Reinigung, Prüfung 98. Reproduktionsverfahren mit Zinkplatten 99. Zinkstaub, Zinkoxyd 100. Zinkkarbonat, Zinksulfat, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkjodid, Zinksulfid 100—102.

Kadmium 102
Kadmiumnitrat, Kadmiumchlorid, Kadmiumbromid 102. Kadmiumjodid (gebräuchliche Jodierungen für Kollodium — Prüfung auf Verunreinigungen), Kadmiumdoppelsalze: Einfach Kalium-Kadmiumbromid, vierfach Kalium-Kadmiumbromid, einfach Natrium-Kadmiumbromid 103. Einfach Ammonium-Kadmiumbromid, vierfach Ammonium-Kadmiumbromid, Kalium-Kadmiumjodid, zweifach Kalium-Kadmiumjodid, zweifach Natrium-Kadmiumjodid, Ammonium-Kadmiumjodide, Kadmiumsulfat, Kadmiumsulfid (Kadmiumgelb) 104. Beryllium 105.

Gruppe des Bleis.

Blei 105
Bleioxyde, Bleinitrat (Bleiverstärkung, basische Salze) 106, 107. Bleikarbonate, Bleiweiß 107. Verfälschungen und Prüfung von Bleiweiß, Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid (Jodstärkebilder) 108. Bleisulfat, Bleithiosulfat (Bleitonungsprozeß), Bleiantimonat Bleisulfid 109.

Thallium 109

Gruppe des Silbers.

Kupfer 110
Kupferlegierungen, Verwendung des Kupfers in den Druckverfahren, Galvanoplastische Abscheidung, Prüfung von Kupferplatten für Heliogravüre, Aetzmittel für Kupfer und Messing 111. Kuproverbindungen: Kuprooxyd, Kuprooxydammoniak, Kuprohydroxyd, Kuprochlorid 112. Kuprobromid, Kuprojodid, Kuprofluorid, Kuprosulfid 113. Kupriverbindungen: Kuprioxyd, Kuprihydroxyd, Kuprioxydammoniak, Kuprinitrat, Kuprikarbonate, Kuprichlorid (Obernetters Kopierprozeß mit Kupfersalzen, Abschwächung mit Kuprichlorid) 114. Kupribromid, Kupferverstärkung, Kuprijodid, Kuprisulfat 114—115. Kupferthiosulfat, Kupferammoniakabschwächer, Kuprisulfid 116. Kupferarsenverbindungen 117.

Silber 117
Reinigung von kupferhaltigem Silber, Legierungen, Blattsilber, Allotropische Modifikationen des Silbers, Reaktionen der Silbersalze 118. Kurze Uebersicht der auf der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze beruhenden photographischen Prozesse 119 bis 123. a) Negativprozesse: 1. Nasses Kollodiumverfahren (Jodiertes Kollodium, Silbern der Platten, Entwickler, Chemische Sensibilisatoren, Fixierung der Bilder) 120. 2. Kollodiumemulsionsprozeß (Emulsion, chemische Entwicklung, optische Sensibilisatoren, orthochromatische Photographie) 120—121. 3. Gelatineemulsionsverfahren 121. b) Positivprozesse: 1. Direkte Kopierprozesse (Albuminpapier, Salzpapier, Kollodium-, Aristo-Papier, Photoxylographie). 2. Positive Kopien mittels Entwicklung. 3. Indirekte Kopierprozesse 122. Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff, Silbersuboxyd, Silberperoxyd 123. Silbersubsalze 124. Silbersubchlorid

Seite

(Silberphotochlorid, elektrisches Photometer, Photographie in Farben) 124. Silbersubbromid, Silberjodid, Silbersubsulfid 125. Normale Silbersalze 126. Silbernitrat: Darstellungsmethoden Reinigung von kupferhaltigem Salz 126. Spezifisches Gewicht von -Lösungen, Verfälschungen, Verunreinigungen — Prüfung 127. Tabellen zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren Chlor-, Brom- und Jodverbindungen 128—129. Silberbäder 129. Negativsilberbad (Herstellung, Fehler, Regenerierung alter Bäder) 129—130. Positivsilberbad (Behandlung, Regenerierung, Zusätze, sparsame Silberbäder) 131—132 Prüfung der Silberbäder, Argentometer 132. Titrierung mit Jodkaliumlösung, Vollhardsches Verfahren 133. Silbernitrit, Silberkarbonat, Silberchlorid 134. Verhalten gegen Lösungsmittel 135. Löslichkeitstabelle 136. Zersetzung im Lichte, Chlorsilberkopierprozesse: Kopien auf Salz-, Harz-, Arrowrootpapier, auf Albuminpapier 137. Chlorsilberemulsionsprozesse, Emulsionen für den Entwicklungsprozeß 139. E. für Aristopapier (Chlorzitratemulsion) 138—139. Obernetters Verfahren zur Herstellung von Druckplatten 139, Silberbromid 139. Modifikationen, Gelatineemulsion, Reifungsprozeß 140. Vorgang bei der Belichtung und Entwicklung von Trockenplatten 141. Emulsionsbereitung 141 u. f. Methode mit Silberoxydammoniak, saures Siedeverfahren 142. Verfahren der kalten Emulsionsbereitung. Fabrikmäßige Herstellung von Trockenplatten 143. Lichthoffreie Platten, Films für Röntgenphotographien, Kornlose Emulsionen für den Lippmannprozeß 144. Farbrasterplatten, Bromsilberpapier, Negativpapier, Chlorbromsilberemulsionen, Diapositivplatten 145 Gaslichtpapiere, Fabrikation photographischer Entwicklungspapiere 146. Allgemeine Gesichtspunkte bei der Emulsionsbereitung 147—149. Untersuchung von Gelatineemulsionen, Prüfung auf Empfindlichkeit und Gradation 149. Chemische Untersuchung von Halogensilberemulsionen 150—153. Prüfung von Bromsilberpapier 153. Silberjodid 153. Löslichkeit, Vorgang beim Belichten und Entwickeln nasser Kollodiumplatten 155. Silberfluorid 155. Chemisches Verhalten der Halogenverbindungen des Silbers 156. Silberchlorat, -perchlorat, Silbersulfit, Silberthiosulfat, Silberphosphat 157. Silberpyrophosphat, Silberarsenit, Silberarsenat, Silbersulfid (Tonung von Ag-Bildern) 158. Silberdisulfid, Silberazid, Sammeln und Aufarbeiten silberhaltiger Rückstände in der Photographie 158.

Quecksilber 162

Amalgame 162. Reaktionen der Quecksilbersalze, Lippmanns Prozeß der Photographie in natürlichen Farben, Quecksilberdampflampen, Merkuro-(Quecksilberoxydul-)Verbindungen: Merkurooxyd 163. Merkuronitrat (Merkuronitratdoppelverbindungen, Herstellung lichtempfindlichen Papieres mit Merkuronitratlösung) Merkurokarbonat 164. Merkurochlorid, Merkurochloramidreaktion beim Verstärken von Silberbildern mit Quecksilbersalzen, Merkurobromid, Merkurojodid 165. Merkurosulfat, Merkurosulfid 166. Merkuri-(Quecksilberoxyd-)Verbindungen 166. Merkurichlorid (Sublimat), Merkurochloramid, Umsetzung von Quecksilberchlorid mit fein verteiltem Silber, Quecksilberverstärkungsprozesse: Gewöhnliche für Trockenplatten 167. Für nasse Kollodiumplatten. Sublimat-Jodkaliumverstärkung. Ferrotypbilder auf Gelatinetrockenplatten 168. Empfindliche Papiere mit Sublimatpräparation, Merkurographische Aetzmethoden, Merkuribromid 169. Merkurijodid, Merkurisulfid (Zinnober) 170.

Seite

Metalle der Cergruppe.

Cerium 171
Cerosalze und Cerisalze, Verwendung der Cersalze zur Herstellung von Glühlichtstrümpfen, Kopierverfahren mit Cerisalzen 171.

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium 172
Herstellung im großen. Aluminate. Aluminiumpulver für Blitzlicht 172. Aluminiumplatten zu Zwecken des Flachdruckes — als Ersatz der Glasplatten im Lichtdrucke. — Aetzmittel für Aluminium. Legierungen (Magnalium) 173. Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumjodid 174. Aluminiumsulfat, (Klär- und Gerbebäder, Aetzmittel für lithographische Steine), Alaune 175. Aluminiumphosphat, Aluminiumsilikate, Kaolin, Porzellan- und Tonwaren, Ultramarin 176.

Indium und Gallium 177

Metalle der Eisengruppe.

Mangan 177
Manganoverbindungen, Manganooxyd, Manganohydroxyd, Manganokarbonat, Manganochlorid, Manganobromid, Manganosulfat 178. Manganoborat, Manganosulfid, Manganiverbindungen, Manganioxyd, Manganisalze, Manganalaune, Mangandioxyd, Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure 179. Kaliummanganat, Kaliumpermanganat 180. Verwendung von — als Abschwächer, — zur Verstärkung von Negativen, — als Bleichlösung für Bromsilberpapierbilder, — zur Prüfung der Waschwässer auf Fixiernatron 181, — zur Regenerierung von Silberbädern, — zur Verstärkung von Pigmentdrucken, — für Blitzpulver. Verfahren zur Herstellung von Kopien mittels Mangansalzen 182.

Eisen 182
Eisensorten, Aetzmittel für Stahl, Ferroverbindungen, Ferrooxyd, Ferrohydroxyd 183. Ferrosalze (Verhalten gegen Reagentien), Ferronitrat, Ferrokarbonat, Ferrochlorid 184. Ferrobromid, Ferrojodid, Ferrosulfit, Ferrosulfat 185. Ferroammoniumsulfat, Ferrophosphat, Ferrosulfid, Ferriverbindungen, Ferrioxyd, Ferroferrioxyd 186. Ferrihydroxyd. Ferrisalze (Allgemeines, Verhalten gegen Reagentien), Ferrichlorid 187. Verwendung von — als Aetzmittel. — Zur Herstellung von Druckplatten 188. Tabelle über die spezifischen Gewichte von — Lösungen, Ferribromid. Ferrisulfat (als Aetzmittel für Metalle, als Abschwächer) 189. Kaliumferrisulfat (Eisenalaun), Eisenammoniumalaun, Verstärkung von Pigmentdrucken, Kaliumferrat. Allgemeines über Verwendung von Ferrisalzen zur Bilderzeugung, Fotoldruck 190.

Kobalt 191
Kobaltoxydulverbindungen, Kobaltooxyd, Kobaltohydroxyd, Kobaltosalze 191. Verhalten der Kobaltosalze gegen Reagentien, Kobaltonitrat, Kobaltochlorid, Kobaltosulfat (Verwendung zum Verkobaltieren von Kupferdruckplatten), Kobaltosulfid 192. Kobaltoxydverbindungen, Kobaltioxyd, Kobaltihydroxyd, Kobaltammoniakverbindungen, Herstellung von Kopien mittels lichtempfindlicher Kobaltsalze 193.

Seite

Nickel 194
Nickeloxydul, Nickeloxydulhydrat, Nickelsalze 194. Verhalten der Nickelsalze gegen Reagentien, Nickelchlorür, Nickeljodür, Nickelsulfat, Nickeloxydulammoniak, Nickelbäder, Nickelsulfür 195.

Gruppe des Chroms.

Chrom 195
Chromoverbindungen, Chromosalze (Verhalten gegen Reagentien), Chromochlorid, Chromohydroxyd, Chromosulfid, Chromiverbindungen, Chromoxyd, Chromihydroxyd, Chromgrün 196. Chromisalze (Verhalten gegen Reagentien), Chromichlorid, Chromisulfat, Chromalaune, Kaliumchromalaun 197. Verwendung als Gerbemittel für Gelatine, basische Chromalaunlösungen. Chromsäure und Chromsäureverbindungen, Chromsäure, Polychromsäuren 198. Ueberchromsäure, Chromylchlorid, Chromtrioxyd, Wirkung bei Chlorsilberauskopieremulsionen, Abschwächung von Silberbildern, Herstellung von Duplikatnegativen 199. Kaliumchromat, Kaliumbichromat, Chlorchromsäure 200. Verwendung von Kaliumbichromat als schleierwidriges Mittel. Bleichen von Silberbildern mittels Kaliumbichromat und Salzsäure. Natriumchromat, Natriumbichromat, Ammoniumchromat. Ammoniumbichromat 201. Verwendung von Ammoniumbichromat, um Silberkopierpapiere härter kopieren zu machen, und im Platindrucke, Doppelsalze, Kaliumchromatchlorid 202. Kalziumbichromat, Kalziumchromat, Bariumchromat, Chromate der Schwermetalle. Zinkchromat (Zinkgelb), Kadmiumchromat, Bleichromat (Chromgelb, Chromorange), Bleibichromat, Chromrot, Untersuchung der Chromfarben 203. Nachweis von Chromgelb (Verhalten verschiedener zu Druckzwecken gebräuchlicher mineralischer Pigmentfarben gegen Reagentien 204—208. Merkurochromat, Silberchromat, Silberbichromat 208. Obernetters Prozeß zur direkten Herstellung von Diapositiven, Ferrichromat (Sideringelb), Verbindungen von Chromtrioxyd und Chromoxyd, Chromdioxyd (Chromsuperoxyd) 209.

Die Chromatphotographie . . . . . 209—228
Chromate und Papier, Farbstoffbilder mit Chromaten Villains Kopierprozeß 210. Tintenkopierprozesse, Hanafords Kopierverfahren, Chromozyanotypie, Willis Anilindruck 211. Endemanns Lichtpauseverfahren, Chromate und Leim 212. Verhalten der Chromatgelatineschichten gegen Licht und Reagentien 214. Chromate und lösliche Kohlehydrate. Chromate und Albumin 215.

Verschiedene Verfahren der Chromatphotographie . . 216—228
Chromleimverfahren, I. Die belichtete Chromatgelatine ist in kaltem Wasser nicht quellbar und unlöslich in heißem Wasser. Sie ist schwer durchlässig bis undurchlässig für Salzlösungen 216. A) Methoden, bei welchen die belichtete Chromatgelatine nach dem Entwickeln das Bild oder die Druckplatte selbst darstellt, oder zur Herstellung von Druckplatten durch Abformen des entstandenen Bildreliefs dient: Pigmentdruck 216—218. Woodburytypie, Stannotypie, Leimtypie, Photolithophanie, Quellrelief, Photo-Engreavingverfahren, Pretsch-Verfahren 219. Despaquis-Photogravure, Photoblockdruck. B) Methoden, bei denen die belichtete Chromatgelatine im unveränderten oder veränderten Zustande den Deckgrund bei der Aetzung bildet: Heliogravure, Kupferemailverfahren, kaltes Emailverfahren 220. II. Die Schicht erhält durch Lichtwirkung die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten: Licht-

Seite

druck, Oeldruck, photolithographisches Umdruckverfahren 220, 221. III. Imbibationsverfahren: Kopien auf Chromatgelatine werden auf verschiedene Weise mit Farbstofflösungen gefärbt 222. a) Lumières Verfahren durch Anfärben der entwickelten Chromatgelatinebilder. b) Die in kaltem Wasser gequollenen Chromatgelatinebilder werden gefärbt. Hydrotypie, Selles Dreifarbenverfahren, Pinatypie. C) Rawlins Verfahren. IV. Anthrakotypie. Verfahren mit Chromaten und Kohlehydraten. I. Gemische von Chromaten mit arabischem Gummi werden nach der Belichtung in kaltem Wasser unlöslich: Gummidruck 223. Charbonvelour-, Fresson-, Autopastellpapier, Höchheimer Gummidruckpapier, Gummiozotypie. II. Gemische von Chromaten mit Gummi, Zucker, Honig usw. verlieren im Lichte Hygroskopizität und Klebevermögen: Verschiedene Einstaubverfahren, Emailphotographie 224. Lineare Heliogravüre, Herstellung von Duplikatnegativen, Negrographie. Eiweißchromatverfahren 225. Eiweißkopierverfahren unter Anwendung von Harzlösung oder fetter Farbe. Eiweißgummidruckverfahren, Allotypie. Chromatkasein. Herstellung von photographischen Farbdruckbildern ohne Uebertragung. Verfahren, bei denen das Pigmentbild nicht durch direkte Belichtung entsteht: Ozotypie 226. Koppmanns Verfahren mit Bromsilberpigmentpapier, Manlys Ozobromverfahren, Pigmentgravure, Bromöldruck 227.

Molybdän 228
Molybdäntrioxyd, Molybdänsäuren, Ammoniummolybdat, Oxyde des Molybdäns, Photochemisches Verhalten der Molybdänverbindungen 228. Kopierverfahren mit Molybdaten, Blautonung von Silberbildern, Ammoniumthiomolybdat 229.

Wolfram 229
Oxyde des Wolframs, Wolframsäure, Natriumwolframat 229. Wolframgoldtonbäder, Kalziumwolframat, Bariumwolframat, Wolframfarben, Wolframbronzen, Lichtempfindlichkeit der Wolframate 230.

Uran 231
Uranoverbindungen: Uranooxyd, Uranosulfat, Uranochlorid. Uraniverbindungen: Verhalten gegen Reagentien, Uranioxyd, Uranylhydroxyd 231. Uranylnitrat, Uranverstärkung 232. Uranabschwächer, Urantonung, Photochemisches Verhalten von Uransalzen, Wothlytypie. Uranylchlorid 233, — im Chlorsilberemulsionsprozeß, Uranylphosphat, Natriumuranat, Urangelb 234.

Radioaktive Stoffe 234

Radioaktive Uranabkömmlinge, Radium 235
Radiumstrahlung, Emanation, Wirkung auf lichtempfindliche Schichten. Niton 235. Aktinium 236.

Radioaktive Thorabkömmlinge 236
Mesothorium, Radiothor, Emanation 236.

Gruppe des Zinns.

Zinn 236
Stannoverbindungen: Stannohydroxyd, Stannooxyd, Stannochlorid, Verwendung als Verstärker, Stannojodid, Stannosulfat, Stannosulfid 237. Photochemisches Verhalten der Stannosalze, Lichtempfindliche Kopierpapiere mittels Stannobromid. Stanniverbindungen: Stannioxyd, Zinnsäuren, Natriumstannat, Stannichlorid 238. Stannisulfid, (Mussivgold) 239.

Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium 239

Seite

Antimongruppe.

Antimon 240
Antimonlegierungen, Letternmetall, Stereotypmetall, Eisenbronze 240. Prüfung von Antimonmetall, Oxyde des Antimons, Antimontrioxyd, Salze, Antimonyl, Antimonpentoxyd, Antimonsäuren, Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid, Antimontrisulfid 241. Antimonpentasulfid, Natriumsulfantimonat (Schlippesches Salz). Verstärkungsprozeß damit, Antimonwasserstoff, Antimonfarben 242.

Wismut 243
Wismuttrioxyd, Wismutsalze: (Nitrat, Sulfat, Trichlorid), Wismuttrisulfid 243. Wismutlegierungen, Photochemie der Wismutsalze 244.

Vanadium (Vanadin) 244
Vanadinoxyde, Vanadinsäure, Vanadinsaure Salze 244. Vanadiumoxydulsalze als Entwickler, Vanadiumsalze in Auskopieremulsionen (Hakopapier), Kopierverfahren mit Vanadsalzen, Donisthorpeverfahren 245.

Tantal und Niob 245

Metalle der Goldgruppe.

Gold (Aurum) 246
Waschgold, Blattgold, Kolloides Gold 246. Goldbronze, Goldlegierungen. Auroverbindungen: Aurooxyd, Aurohydroxyd, Aurochlorid, Kaliumaurochlorid, Aurojodid, Aurobromid 247. Auronatriumthiosulfat, Aurosulfid, Auronatriumsulfit, Auroaurioxyd 248. Auroaurisulfid. Auriverbindungen: Aurioxyd, Aurihydroxyd, Kaliumaurisulfit, Kaliumaurat, Aurichlorid 249. Chlorwasserstoffgoldchlorid, Verhalten von Goldlösungen gegen Reagentien 250. Aurichloriddoppelsalze: Kaliumaurichlorid, Natriumaurichlorid 251. Ammoniumaurichlorid, Kalziumaurichlorid usw. Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Goldverbindungen 252. Auribromid, Kaliumauribromid 252. Aurijodid. Goldtonbäder 253. I. Tonbäder, welche nur eine tonende Wirkung haben: a) Saure Goldtonbäder 253. b) Neutrale Goldtonbäder, c) Alkalische Goldtonbäder 254. Wirkung verschiedener Salze in Tonbädern 254—256. II. Tonbäder, welche eine teilweise oder vollkommen fixierende Wirkung haben: 1. Hyposulfit-(Thiosulfat-)Tonbäder 256. 2. Rhodangoldtonbäder (Rhodanid- und Rhodanürtonbäder) für blaue und rote Töne. Bühlers Rhodanürgoldtonbad 257 3. Tonfixierbäder 258—259. Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Goldtonbädern 259.

Platin 260
Gewinnung aus reinen Erzen 260, — aus photographischen Rückständen, Platinschwamm, Platinmohr, Platinschwarz. Platinoverbindungen: Platinochlorid, Kaliumplatinchlorür 261. Darstellung: Verfahren von Hübl und Pizzighelli 262. Verfahren von Carey-Lea 262, von P. Kluson, M. Gröger. Eigenschaften, Platinotypie 263. Darstellung und Behandlung von Platinpapier, Platinpapier mit heißer Entwicklung 264, — mit kalter Entwicklung nach Lainer, nach Hübl 265. Platinpapier für den Auskopierprozeß 266. Platinpapier mit glänzender Schicht nach Hübl. Verstärkung von Platinbildern 267. Tonung von Silberbildern mit Platinsalzen. Platiniverbindungen: Platinihydroxyd 268. Platinichlorid, Platindoppelsalze, Tonung mit Platinisalzen, Tonbäder, Platinisulfid 269. Platinamidverbindungen 270.

Seite

Palladium 270
Palladiumdichlorid, Kaliumpalladiumchlorür, Palladiumpapier 270. Tonbäder für Silberbilder, Palladiumchlorid (Tetrachlorid), Palladiumjodür, Palladiumsulfat 271.

Osmium 272
Osmiumdichlorid, Ammondoppelsalz, Tonbäder, Kaliumosmiat 272.

Ruthenium, Rhodium, Iridium, Eigenschaften, Verwendung zu Tonungszwecken 272

Natürliches System der Elemente 273

Spektralanalyse 276

I. Teil.

Anorganische Chemie.

Einleitung.

Es ist das Ziel der beschreibenden Naturwissenschaften, die innere und äußere Gestaltung der Körper zu erforschen. Die einzelnen Körper unterliegen sehr verschiedenartigen Umwandlungen, welche mehr oder weniger wesentlich sind. Wir bezeichnen die verschiedenen Zustandsänderungen der Körper, wie wir sie in der Natur vor sich gehen sehen, als Erscheinungen oder Vorgänge. Die Erforschung dieser Erscheinungen, sowohl was ihren Verlauf als auch die ihnen zugrunde liegenden Ursachen anbelangt, die Ermittlung der Gesetze, welche dabei in Kraft treten, sind die Aufgaben zweier Wissensdisziplinen, der Physik und der Chemie. Während die erstere sich mit den äußeren oder Zustandsänderungen der Körper befaßt, ist letztere die Lehre von den inneren oder Stoffänderungen.

Wenn wir z. B. 55,84 g Eisenpulver mit 32,07 g Schwefelblumen recht innig in einer Porzellanreibschale vermengen, so erhalten wir ein gleichfarbiges grüngraues Pulver, welches für das Auge völlig homogen erscheint. Daß bei diesem Prozesse, welcher das Ansehen der beiden Körper verändert hat, keine tiefgehende innere Veränderung stattgefunden hat, zeigt uns die Verwendung einer Lupe, mit welcher man leicht imstande sein wird, in dem scheinbar homogenen Pulver Eisen- neben Schwefelteilchen deutlich zu unterscheiden. Erhitzt man aber das in einer Röhre befindliche Gemenge von Eisen und Schwefel an einer Stelle, so tritt Erglühen ein, und dieses pflanzt sich, auch wenn die Flamme entfernt wird, durch die ganze Masse fort. Wenn man nun die erhaltene graue Masse pulvert und das Pulver unter dem Vergrößerungsglase betrachtet, wird man bemerken, daß weder Eisen- noch Schwefelteilchen mehr zu sehen sind. Man wird mit mechanischen Mitteln (Magnet, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel für Schwefel) nicht mehr imstande sein, aus dem grauen Pulver Eisen oder Schwefel zu isolieren. Das Produkt der Einwirkung des Schwefels auf das Eisen unter Vermittlung der Wärme ist also ein neuer Körper, das Schwefeleisen, das ganz andere Eigenschaften besitzt als die Komponenten, aus denen es entstanden ist; wir nennen solche Körper chemische Verbindungen und bezeichnen die Einwirkung der Körper aufeinander, wobei neue Stoffe gebildet werden, mit dem Worte Reaktion.

Schwefel reagiert in der Wärme auf Eisen oder Kupfer, während bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaktion eintritt. Es gibt aber auch Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, z. B. geben Schwefel und Quecksilber, wenn man sie in richtigem Verhältnisse miteinander innig verreibt, schwarzes Schwefelquecksilber; Chlor, ein gasförmiger Körper, wirkt sehr energisch auf verschiedene Metalle ein usw. Bei den geschilderten Versuchen entstand aus zwei voneinander verschiedenen Körpern eine neue homogene Substanz. Es gibt aber auch Vorgänge, bei denen aus einem Körper zwei oder mehrere ungleichartige Stoffe entstehen. Erhitzt man beispielsweise Quecksilberoxyd, ein gelbrotes schweres Pulver, in einem Glasröhrchen, so wird man bemerken, daß ein Gas entweicht und sich an den kälteren Teilen des Rohres Quecksilbertröpfchen absetzen. Es entstehen also beim Erhitzen dieses Körpers zwei neue Stoffe, das flüssige Quecksilber und ein Gas: Sauerstoff. Das Quecksilberoxyd besteht demzufolge aus diesen beiden Körpern; dieselben lassen sich auch wieder vereinigen; unter gewissen Bedingungen nimmt das Quecksilber den Sauerstoff wieder auf und es entsteht wieder Quecksilberoxyd. Der Chemiker bezeichnet den Vorgang der Zerlegung der zusammengesetzten Körper (chemischen Verbindungen) in ihre Bestandteile als „Analyse", während er den letztgeschilderten Prozeß des Aufbaues einer Verbindung aus ihren (einfachsten) Bestandteilen Synthese nennt. Beim Zerlegen der Körper mit jenen Mitteln, welche uns zu Gebote stehen, kommen wir auf Stoffe, welche sich nicht weiter zerlegen lassen. Solche Stoffe sind z. B. das Quecksilber und der Sauerstoff. — Wir nennen dieselben einfache Stoffe, Grundstoffe oder chemische Elemente. Man kennt gegenwärtig 80 solcher Grundstoffe. Zu denselben gehören die Metalle, welche sich durch gewisse physikalische Eigenschaften (Glanz, Wärmeleitungsvermögen usw.) auszeichnen; andere Elemente besitzen kein metallisches Ansehen und man nennt dieselben Nichtmetalle (Ametalle) oder Metalloide. Zu den ersteren zählt man z. B. Silber, Kupfer, Gold, Platin, zu den letzteren Schwefel, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod usw. Alle auf der Erde vorfindlichen zusammengesetzten Körper sind durch Verbindung dieser Elemente miteinander entstanden. Bei allen Umwandlungen (Verbindungen und Zersetzungen) der Körper gilt das Gesetz, daß nie ein Verlust an Gewicht stattfindet: „die Summe der Gewichte der aufeinander einwirkenden Körper ist stets gleich dem Gewichte der daraus resultierenden Substanzen".

Diese Grundwahrheit wird das Prinzip der Erhaltung der Masse genannt und bildet mit dem Gesetze von der Erhaltung der Energie die feste Grundlage aller wissenschaftlichen Naturerkenntnis. Wenn wir die als Beispiel für das Zustandekommen einer chemischen Verbindung angeführte Einwirkung von Schwefel auf Eisen mit der Wage verfolgen, werden wir konstatieren können, daß sich genau 55,84 Teile Eisen mit 32,07 Teilen Schwefel zu 87,91 Teilen Schwefeleisen vereinigen und daß ein Ueberschuß an Eisen oder Schwefel

nicht an der Reaktion teilnimmt. Quecksilber und Sauerstoff vereinigen sich im Verhältnisse von 200,0 : 16 usw. Wir kommen, wenn wir die Gewichtsverhältnisse, unter denen die verschiedenen Grundstoffe zu Verbindungen zusammentreten, untersuchen, zu einem weiteren Grundgesetze der Chemie, welches lautet: Die Elemente verbinden sich untereinander nur nach ganz bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen. Die Zahlen, welche diese Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck bringen und welche jedem Elemente eigentümlich sind, werden Verbindungsgewichte genannt.

Zeichen	Element	Atomgewicht	Zeichen	Element	Atomgewicht
Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cäsium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thorium	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Einige Grundstoffe verbinden sich schwieriger miteinander, während andere wieder sehr leicht Verbindungen eingehen. Die Ursache dieses Verhaltens bezeichnet man als chemische Verwandtschaft oder Affinität.

Der Chemiker bezeichnet der Einfachheit halber die chemischen Elemente mit dem Anfangsbuchstaben ihrer aus dem Lateinischen oder Griechischen abgeleiteten Namen, z. B. Wasserstoff = *H* (Hydrogenium); Sauerstoff = *O* (Oxygenium). In vorstehender Tabelle finden sich die bisher sicher als solche erkannten chemischen Elemente mit ihren Zeichen (Symbolen) und den zugehörigen Verbindungsgewichten auf Sauerstoff = 16 bezogen.

Nichtmetalle.

Sauerstoff (Oxygenium).

Symb. = O. Atomgewicht = 16.

Der Sauerstoff wurde von Priestley 1744 entdeckt, er ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas und findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, von welcher er dem Raume nach ungefähr ein Fünftel ausmacht. Mit anderen Elementen verbunden bildet er fast die Hälfte der Erdrinde.

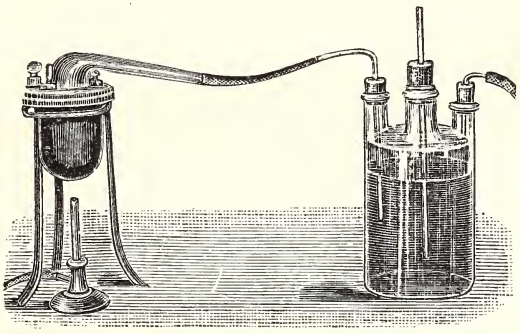

Abb. 1.

Der Sauerstoff ist 15,96 mal schwerer als das gleiche Volumen Wasserstoff, und ist daher sein Volumgewicht, Wasserstoff als Einheit angenommen, gleich 15,96. Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0 ⁰ und 760 mm Barometerstand 1,429 g. Bei sehr niederer Temperatur (— 118 ⁰ C) und entsprechendem Drucke (50 Atm.) verdichtet er sich zu einer blauen Flüssigkeit von — 182,95 ⁰ Siedepunkt und 1,124 spez. Gew. [1]).

Man stellt den Sauerstoff am einfachsten aus Kaliumchlorat her, indem man dieses Salz, in einer geeigneten Vorrichtung für sich oder mit Braunstein gemengt, erhitzt. Im letzteren Falle geht die Gasentwicklung regelmäßiger und bei niedriger Temperatur vor sich. Man bereitet sich am besten ein Gemenge von 12 Teilen Kaliumchlorat und 5 Teilen Braunstein, indem man die Bestandteile wiegt, jeden für sich pulverisiert und dann vermengt. Die Mischung wird in eine Retorte aus schwer schmelzbarem Glase oder aus Kupfer (wenn es sich um die Herstellung von größeren Mengen Sauerstoff handelt) gebracht, diese mittels eines Kautschukschlauches mit dem Gasometer, in welchem man das Gas aufsammeln will, in Verbindung gebracht und nun mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Die Gas-

1) Alle Gase lassen sich bei entsprechender Temperaturerniedrigung durch Druck verflüssigen. Man bezeichnet die Temperatur, unterhalb welcher ein Gas durch Druck verflüssigt werden kann, als kritische Temperatur, und den Druck, bei dem dies erfolgt, als „kritischen Druck“.

entwicklung erfolgt anfangs langsam, später stürmisch und läßt sich durch stärkeres oder schwächeres Erhitzen leicht regulieren.

Die Anordnung des Apparates zur Herstellung von größeren Mengen Sauerstoff zur Erzeugung von Hydroxygengaslicht zeigt Abb. 1.

Sauerstoff kommt in Stahlzylindern auf 100 Atmosphären komprimiert in den Handel; ein solcher Zylinder enthält gewöhnlich 1000 Liter Sauerstoff.

Der Sauerstoff ist in Wasser wenig, etwas mehr in Alkohol löslich; er unterhält das Atmen und Brennen; brennbare Stoffe verbrennen, auf die Entzündungstemperatur erhitzt, im Sauerstoffgase mit viel mehr Glanz als an der Luft. Sie verbinden sich dabei mit dem Sauerstoffe. Ein glimmender Holzspan entzündet sich; Schwefel, im Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt mit sehr heller blauer, Phosphor mit blendend weißer Flamme. Glühendes Eisen verbrennt mit hellem Glanze usw. Der Sauerstoff verbindet sich mit den meisten Elementen direkt; man nennt die Verbindungen der Elemente mit Sauerstoff Oxyde und den Vorgang der Verbindung mit Sauerstoff Oxydation.

Läßt man den elektrischen Funken (oder besser stille elektrische Entladungen) durch Sauerstoffgas schlagen, so nimmt man einen eigentümlichen Geruch wahr; der Sauerstoff, welcher längere Zeit so behandelt wurde, riecht eigenartig und wirkt weit kräftiger oxydierend auf andere Körper ein.

Man bezeichnet diesen veränderten Sauerstoff als Ozon. Bei der Umwandlung von Sauerstoff in Ozon tritt eine Volumverminderung ein — Ozon ist demzufolge (im Moleküle) verdichteter Sauerstoff. Das Volumgewicht desselben ist $1\,^1/_2$ mal so groß als jenes von Sauerstoff, d. h. 3 Raumteile Sauerstoff verdichten sich zu 2 Raumteilen Ozon.

Ozon ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; es läßt sich durch entsprechenden Druck und Abkühlung mit verdunstendem flüssigen Sauerstoff zu einer indigoblauen Flüssigkeit verdichten, welche bei — 106° C siedet.

Sauerstoff wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zum Teil in Ozon umgewandelt. Der ozonisierte Sauerstoff bildet bei Gegenwart von Feuchtigkeit Wasserstoffdioxyd.

Ozon bildet sich bei vielen langsamen Oxydationsprozessen und beim raschen Verdunsten größerer Mengen Wasser; unter dem Einflusse des Lichtes nehmen flüchtige Oele und Aether Sauerstoff aus der Luft auf und führen denselben in Ozon über. Da Ozon aus Jodkalium und anderen Jodverbindungen Jod auszuscheiden vermag, färben sich jodierte Kollodien, welche mit ozonisiertem Aether angesetzt wurden, rasch rot.

Schwefelsilber und Schwefelblei werden von Ozon in Gegenwart von Feuchtigkeit in Sulfate übergeführt. Ozon ist ein gutes Mittel zur Unterscheidung der goldgetonten von ganz oder teilweise schwefelgetonten Silberbildern auf Auskopierpapieren, indem letztere, wenn sie der Wirkung

feuchter ozonhaltiger Luft ausgesetzt werden, rasch verblassen, während erstere haltbar sind und der Einwirkung widerstehen (Valenta[1])).

Die eigentümliche Erscheinung, daß ein Grundstoff in zwei oder mehreren Zuständen auftritt und dabei bezüglich gewisser Eigenschaften oft große Verschiedenheit zeigt, bezeichnet man als Allotropie; man sagt im obigen Falle, der Sauerstoff existiere in zwei allotropischen Modifikationen.

Wasserstoff (Hydrogenium).

Symb. = H. Atomgewicht = 1,008 (1)[2]).

Der Wasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, welches 14,43 mal leichter als Luft ist. Er läßt sich bei — 242 ° C und einem Drucke von 15 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei — 252 ° C siedet. Der Wasserstoff brennt angezündet mit farbloser Flamme, indem er sich mit dem Sauerstoffe der Luft zu Wasser verbindet. Er findet sich selten im freien Zustande, in größter Menge gebunden an Sauerstoff als Wasser.

Zur Darstellung von Wasserstoff benutzt man Zink oder Eisen, welches mit verdünnter Schwefelsäure in einem Gasentwicklungsapparate behandelt wird.

Ein Gemisch von 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff explodiert, wenn es mit einem brennenden Körper in Berührung kommt, mit starkem Knalle, weshalb dieses Gasgemisch Knallgas genannt wird. Bläst man in eine Wasserstoffflamme mittels einer geeigneten Vorrichtung (Linnemannsches Gebläse) Sauerstoff, so erhält man eine sehr heiße schwachleuchtende Flamme. Bringt man in diese Flamme einen Kalk-, Magnesia- oder Zirkonzylinder (Plättchen), so wird derselbe weißglühend und gibt ein an chemisch wirksamen Strahlen reines Licht (Drummondsches Kalklicht), welches sich zu Projektionszwecken, photographischen Vergrößerungen wie auch zur Herstellung von Mikrophotographien verwenden läßt. Statt des Wasserstoffgases können auch Kohlenwasserstoffe, wie Azetylen, Leuchtgas, benutzt werden. Durch Anwendung eines solchen Leuchtgas-Sauerstoffgemisches bei der Glühstrumpfbeleuchtung lassen sich bedeutende Lichteffekte erzielen (Meydenbauer[3])).

Der Wasserstoff vermag bei entsprechend hoher Temperatur gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen diesen zu entziehen, wobei Wasser gebildet wird — bringt man z. B. in einer Glasröhre Kupferoxyd zum Glühen und leitet Wasserstoff darüber, so wird dasselbe in Kupfer verwandelt, während am anderen Ende des Rohres Wasserdampf entweicht. Man nennt diese Vorgänge der Entziehung von Sauerstoff aus einer Verbindung Reduktion und bezeichnet die Körper, welche das Vermögen, anderen Körpern Sauerstoff zu entziehen, besitzen, als reduzierende Substanzen.

1) Die Behandlung der für den Auskopierprozeß bestimmten Emulsionspapiere 1896, S. 175.

2) Die in Klammern neben den Atomgewichten der einzelnen Elemente befindlichen Zahlen sind häufig gebrauchte abgerundete Werte derselben.

3) Phot. Rundschau 1905, H. 6; s. a. Eders Jahrb. f. Phot 1905, S. 312.

Wenn Wasserstoff sehr feinverteiltes Platin (Platinschwamm) trifft, so wird das Platin glühend und der Wasserstoff entzündet sich. Platinschwamm vermag die Vereinigung von Wasserstoff in Gemischen von Wasserstoff und Sauerstoff mit letzterem herbeizuführen; das Platin selbst bleibt unverändert dabei. Eine derartige chemische Wirkung, welche ein Stoff scheinbar durch seine bloße Anwesenheit ausübt, wird katalytische oder Kontaktwirkung genannt. Der „Katalysator" kann sowohl eine Reaktion beschleunigen als auch verlangsamen.

Von der Katalyse wird bei dem Verfahren der „Katatypie" zur Bildherstellung Gebrauch gemacht (siehe S. 11).

Oxyde des Wasserstoffs.

Wasser (Wasserstoffoxyd) H_2O. Mol.-Gew. = 18. Wasser bildet sich durch direkte Verbindung des Wasserstoffes mit Sauerstoff bei der Verbrennung des ersteren an der Luft, sowie beim Verbrennen wasserstoffhaltiger organischer Körper.

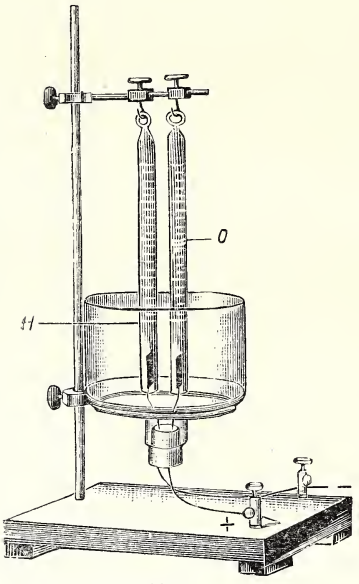

Abb. 2.

Wenn man mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser der Einwirkung des elektrischen Stromes aussetzt, wird dasselbe in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Nimmt man diese Zersetzung in dem in Abb. 2 dargestellten kleinen Apparate vor, so wird man an den graduierten Rohren nach einiger Zeit bemerken, daß sich von dem einen Bestandteile, dem Wasserstoff, zweimal soviel dem Volumen nach abscheidet als vom Sauerstoff. Das Verhältnis der Gewichte gleicher Raumteile Sauerstoff und Wasserstoff ist 1 : 16. Wenn daher 2 Raumteile Wasserstoff mit 1 Raumteile Sauerstoff verbunden sind, so ist das Verhältnis ihrer Gewichte wie 2 : 16 oder 1 : 8.

Das Wasser ist in reinem Zustande eine geruchlose, farblose Flüssigkeit, welche bei 0^0 C erstarrt und bei 100^0 C siedet.

Wenn man Kochsalz in Wasser bringt, so wird man nach kurzer Zeit, wenn genügend Wasser vorhanden war, nichts mehr von dem Kochsalze wahrnehmen: das Kochsalz hat sich im Wasser gelöst. Eine große Anzahl von festen Körpern sind in Wasser löslich. Beim Auflösen eines festen Körpers in einem Lösungsmittel wird man stets eine Temperaturveränderung konstatieren können, auch wird man finden, wenn man das spezifische Gewicht der Lösung mit jenem des Wassers = 1 vergleicht, daß dieses sich geändert hat. Diese Aenderung steht mit dem Gehalte der Lösung an fester Substanz in einem bestimmten Verhältnisse, so daß man, wenn nur ein Körper in einem bestimmten Lösungsmittel gelöst war, von der

Dichte auf den Gehalt der Lösung an dem betreffenden Körper schließen kann. Dies ist, da die Durchführung der Dichtebestimmung mittels des Aräometers eine sehr einfache ist, eine Methode zur Gehaltsbestimmung von Lösungen, welche sehr häufig im Laboratorium des Photographen und Reproduktionstechnikers zur Bestimmung des Gehaltes der Silberbäder an Silbernitrat, der Eisenchloridlösungen an Eisenchlorid usw. angewandt wird. Die Gehaltsbestimmung von Lösungen auf diesem Wege ist nur zulässig, wenn außer dem zu ermittelnden Körper keine fremden Stoffe, welche die Dichte beeinflussen, in der Lösung enthalten sind.

Aus manchen Lösungen scheiden sich die gelösten Stoffe beim langsamen Verdunsten oder bei Abkühlung der konzentrierten heißen Lösung in Form regelmäßiger, von geometrischen Figuren begrenzter Gebilde ab, welche wir Kristalle und den Vorgang ihrer Bildung kristallisieren nennen. Bei dem Entstehen von Kristallen spielt das Wasser oft eine bedeutende Rolle, indem es in manchen Kristallen in gebundener Form als Kristallwasser enthalten ist. Verbindungen, welche Kristallwasser enthalten, geben dasselbe häufig beim Liegen an der Luft ab; man sagt von solchen Körpern, sie verwittern. Andere Substanzen ziehen Wasser aus der Luft an, in welcher sich dasselbe in Form von Wasserdampf stets findet; solche Substanzen heißen hygroskopisch, z. B. Chlorkalzium, Chlorzink u. a., welche in kurzer Zeit an der Luft zerfließen. Beim Erhitzen geben die meisten kristallwasserhaltigen Körper dieses ab und gehen in pulverige Massen über. Man bezeichnet das Erhitzen zum Zwecke der Austreibung des Wassers als Kalzinieren (kristallisierte und kalzinierte Soda). Reines Wasser siedet bei einem Barometerstande von 760 mm bei 100^0 C, wobei es sich in Dampf verwandelt. Leitet man den Wasserdampf durch von außen abgekühlte Rohre oder Gefäße, so geht er wieder in den tropfbar flüssigen Zustand über. Man bezeichnet jenen Vorgang, bei welchem eine Flüssigkeit in Dampf übergeführt und dieser Dampf an geeigneter Stelle wieder zur Verdichtung durch Abkühlung gebracht wird, als Destillation. Dabei bleiben in der Flüssigkeit gelöst gewesene Körper in dem Gefäße, in dem die Erhitzung erfolgte, zurück. Das Destillat, d. h. die durch Abkühlung des Dampfes erhaltene Flüssigkeit, ist also frei von festen Körpern. — Das Wasser läßt sich durch Destillation leicht reinigen (destilliertes Wasser). Auch bei niederer Temperatur findet eine langsame Verdampfung (Verdunstung) des Wassers an der Luft statt; infolge dieses Umstandes verdunsten von der Oberfläche der großen, die Erde zu $^4/_5$ bedeckenden Wassermassen fortwährend große Mengen von Wasser, welche Wolken bilden und als Schnee oder Regen wieder zur Erde zurückkehren. Regenwasser ist also eine Art destillierten Wassers und somit frei von fremden festen Substanzen. Es wird vom Erdboden aufgenommen und löst aus demselben viele Stoffe auf, so daß es, wenn es als Quell zutage tritt oder aus einem Brunnen geschöpft wird, je nach der Natur des Bodens, den es durchsickert hat, mehr oder weniger feste Stoffe gelöst enthält. Diese Stoffe sind sehr verschiedener Natur; meistens finden sich

Kalzium- und Magnesiumkarbonat. Enthält ein Wasser viel von diesen Stoffen, so nennt man es ein hartes Wasser, im entgegengesetzten Falle ein weiches Wasser. Wässer, welche verhältnismäßig große Mengen von gewissen Mineralbestandteilen enthalten, heißen Mineralwässer. Das harte Wasser zersetzt alkoholische Seifenlösung unter Flockenbildung und gibt beim Kochen Ausscheidungen mineralischer Natur. Es eignet sich nicht gut für gewisse photographische Zwecke, so z. B. zur Herstellung von Goldbädern, zur Bereitung von Silberbädern und von Entwicklerflüssigkeiten. Für derartige Zwecke ist am besten destilliertes Wasser zu verwenden. In Ermanglung dessen kann man Regenwasser oder Flußwasser benutzen. Hartes Wasser ist auch, da es Seifenlösung zersetzt, indem unlösliche Kalkseife entsteht, zum Anreiben der lithographischen Tusche (aus Seife, Fett, Wachs und Kienruß bestehend) nicht geeignet.

Wasser, welches man zu photographischen Zwecken benutzen will, soll möglichst frei von Nitriten, Nitraten, Ammoniak und organischen Stoffen sein. Ein Gehalt von Nitraten in Wasser läßt sich nachweisen, indem man 100 ccm zur Trockne verdampft, einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einen Tropfen Brucinlösung zufügt, bei Gegenwart von Nitraten entsteht eine Blaufärbung. Nitrite werden nachgewiesen, wenn man dem Wasser einige Tropfen Schwefelsäure und dann ein Gemenge von Jodkaliumlösung und Stärkekleister zufügt (Blaufärbung). Ammoniak läßt sich mit Hilfe von Nesslers Reagens (5 g Jodkalium in möglichst wenig Wasser gelöst, so viel Sublimatlösung, daß der Niederschlag, welcher anfangs entsteht, sich eben noch löst, und 15 g Aetzkali — das Ganze auf 1200 ccm verdünnt) nachweisen. Bei etwas größerem Ammoniakgehalt entsteht ein brauner Niederschlag, bei geringem Ammoniakgehalt eine gelbe Trübung. Destilliertes Wasser darf beim Verdampfen (auf einem Uhrglase oder in einer kleinen Platinschale) keinen Rückstand hinterlassen.

Die Gegenwart von Wasser bewirkt bei vielen photochemischen Prozessen eine Beschleunigung.

Wasserstoffdioxyd (Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoffhyperoxyd, Hydroperoxyd), H_2O_2. Mol.-Gew. 34.

Der Wassertoff verbindet sich mit Sauerstoff außer zu Wasser auch zu einer Verbindung, welche zweimal soviel Sauerstoff als das Wasser enthält: zu Wasserstoffdioxyd. Dieser Körper, gewöhnlich Wasserstoffsuperoxyd genannt, kann nicht direkt aus den beiden Elementen hergestellt werden, sondern wird durch doppelte Umsetzung erhalten, indem man Bariumdioxyd mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Wasser und Kohlensäure behandelt:

$$\underset{\text{Barium-dioxyd}}{BaO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlen-dioxyd}}{CO_2} = \underset{\text{Barium-karbonat}}{BaCO_3} + \underset{\text{Wasser-stoffdioxyd}}{H_2O_2}.$$

Eine wässerige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erleidet bei längerem Aufbewahren eine durch Licht beschleunigte Zersetzung,

weshalb solche Lösungen, welche einen Handelsartikel bilden, im Finstern aufbewahrt werden sollen.

Im reinen Zustande ist das Wasserstoffsuperoxyd eine dickliche, farblose Flüssigkeit (spez. Gew. 1,45), welche sich sehr leicht zersetzt. In den Handel wird es als 3-, 15- und in konzentriertester Form als 30prozentige Lösung (Perhydrol, Peroxygenol) gebracht. Bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd wird Sauerstoff frei, welcher im Augenblicke des Freiwerdens viel kräftiger oxydierend wirkt als freies Sauerstoffgas. Wir bezeichnen ein Element im Augenblicke des Freiwerdens aus einer Verbindung als im „status nascens" befindlich, und es ist eine Tatsache, welche sich durch die Theorie leicht erklären läßt, daß die Körper im „status nascens" weit energischer wirken als im freien Zustande. Das Wasserstoffdioxyd ist deshalb ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Es zerstört viele Pflanzen- und Tierfarbstoffe. Wasserstoffsuperoxyd entsteht übrigens bei sehr vielen chemischen Prozessen, insbesondere sogenannten Autoxydationen, womit man Vorgänge bezeichnet, bei denen ein Stoff schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit gasförmigem Sauerstoff chemisch verbindet (autoxydable Stoffe). Wasserstoffsuperoxyd bildet sich unter anderem, wenn Phosphor in Berührung mit Luft und Wasser gebracht wird, wenn Pyrogallol oder Gerbsäure, Terpentinöl, ätherische Oele usw. einer langsamen Oxydation an der Luft unterzogen werden.

Viele Metalle, insbesondere Zink und Aluminium, geben bei Gegenwart von feuchter Luft zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd Veranlassung.

Da das Wasserstoffsuperoxyd die Eigenschaft besitzt, photographische Bromsilbergelatineplatten in ähnlicher Weise wie Licht zu beeinflussen, so daß sich dieselben bei der Entwicklung schwärzen, führt Russel[1]) die durch Einwirkung von Metallen, Holz, Holzschliff, Harzen und vieler anderer Körper auf Bromsilberplatten entstandene Schleierbildung (Russeleffekt) auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurück. Manche Metalle wirken zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd, ohne daß sie sich dabei selbst zersetzen würden (Katalyse).

Das von Ostwald und Groß erfundene Verfahren der Katatypie[2]) beruht auf der zersetzenden Wirkung von feinverteiltem Platin oder Silber auf Wasserstoffsuperoxyd. Zur Durchführung dieses Verfahrens wird ein photographisches Silber- oder Platinbild (Negativ), mit einer ätherischen Wasserstoffsuperoxydlösung übergossen, wobei das Wasserstoffsuperoxyd an den Bildstellen zersetzt wird, an den metallfreien Stellen intakt bleibt. Es entsteht also gewissermaßen ein unsichtbares Wasserstoffsuperoxydbild, welches durch einfaches Zusammenpressen mit gelatiniertem Papier u. dgl. auf dieses übertragen und dann auf verschiedene Weise, z. B. mit ammoniakalischen Manganosalzlösungen (Manganosulfatlösung + Ammoniak und Salmiak), sichtbar gemacht werden kann.

Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung entwickelt das latente Bild auf Bromsilbergelatineschichten (Le Roy[3])). In saurer

1) Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 322.
2) Phot. Rundsch. 1903, S. 21.
3) Eders Jahrb. f. Phot. 1895, S. 413.

Lösung wirkt es abschwächend auf Silberbilder; bei Silbergelatinebildern tritt Reliefbildung ein (Andresen[1]). Es findet deshalb Anwendung zur Herstellung von Reliefbildern auf Bromsilbergelatineplatten. Das „Biox-hydrobad" beim Coustetschen Farbendruckverfahren[2]) scheint ein Wasserstoffsuperoxydbad zu sein. Eine ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd wurde als Aetzflüssigkeit für Kupfer in Vorschlag gebracht (W. Ramsay[3]).

Wasserstoffsuperoxyd in ätherischer Lösung kann zur Verstärkung von Silbergelatinebildern verwendet werden. Auf Bromsilberpapierbilder wirkt eine solche Lösung überdies braun tonend (A. Ebert[4]). — Als Zusatz zum Uranverstärker erhöht Wasserstoffsuperoxyd dessen Haltbarbeit (Trivelli).

Das Wasserstoffsuperoxyd wird zum Bleichen von verschiedenen organischen Stoffen (Elfenbein, Federn usw.) verwendet. Alte vergilbte Kupferstiche und Drucke lassen sich durch Wasserstoffsuperoxyd bei vorsichtiger Anwendung ziemlich gut restaurieren, indem dasselbe wohl den Farbstoff im Papier angreift, die Druckerschwärze aber nicht verändert.

Stickstoff (Nitrogenium).

Symb. = N. Atomgewicht 14,0.

Farbloses Gas ohne Geruch und ohne Geschmack, findet sich im freien Zustande in der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge von 75,5 Gewichtsteilen Stickstoff, 1,3 Gewichtsteilen Edelgase (hauptsächlich Argon[5]) und 23,2 Gewichtsteilen Sauerstoff darstellt. In Verbindung mit anderen Elementen findet sich Stickstoff im Tier- und Pflanzenreiche. Wenn man der Luft den Sauerstoff entzieht, erhält man ein Gemenge von Stickstoff und den Edelgasen. Reinen Stickstoff stellt man durch Erhitzen von Ammoniumnitrit dar. Stickstoff ist nicht brennbar, verbindet sich nur schwierig direkt mit anderen Elementen, während er in seinen Verbindungen dieses träge Verhalten meist nicht zeigt.

Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff.

Wir kennen fünf Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff; dieselben enthalten auf je 28 Gewichtsteile Stickstoff 16, 32, 48, 64 und 80 Gewichtsteile Sauerstoff.

---

1) Phot. Korr. 1899. S. 260.
2) Phot. Rundsch. 1903, S 282.
3) Brit. Journ. Phot. 1903, S. 502; s. a. Eders Jahrb. f. Phot. 1904, S. 546.
4) Phot. Korr. 1903, S. 235.
5) Argon ist ein gasförmiges Element; dasselbe wurde von Raleigh und Ramsay als solches und als normaler Bestandteil der Luft erkannt; Argon zeichnet sich vor dem Stickstoff durch sein eigentümliches spektrales Verhalten und die Eigenschaft, sich noch schwerer mit anderen Elementen direkt zu verbinden als dieser, aus, welche Eigenschaft zur Darstellung des Argon benutzt wird. Argon bildet die Hauptmenge der Edelgase, die übrigen: Helium, Krypton, Neon und Xenon, sind in der Luft nur in recht geringen Mengen enthalten.

Wenn wir diese Verbindungen näher betrachten, werden wir bemerken, daß sich mit je 28 Gewichtsteilen Stickstoff 1×16, 2×16, 3×16, 4×16, 5×16 Gewichtsteile Sauerstoff verbunden haben. Wasserstoff verbindet sich mit Sauerstoff in den Verhältnissen $2 : 16$ und $2 : 2 \times 16$. — In beiden Fällen haben wir Beispiele für ein weiteres Grundgesetz der Chemie, für das Gesetz der multiplen Proportionen, welches lautet: Wenn zwei Elemente sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, so stehen die relativen Mengen des einen, welche sich mit ein und derselben Menge des anderen Elementes verbinden, untereinander in einem einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse.

Auf das Gesetz von den konstanten (s. Einleitung) und auf jenes der multiplen Proportionen gründete Dalton die chemische Atomtheorie. Nach dieser heute allgemein angenommenen Hypothese ist die Materie nicht unbegrenzt teilbar, sondern es besteht jeder Stoff in letzter Linie aus kleinsten Teilchen: Atomen. Diese Atome sind bei einem und demselben Elemente naturgemäß unter sich gleich, also auch gleich schwer, dagegen sind die Atome verschiedener Elemente sowohl in ihren anderen Eigenschaften als auch im Gewichte verschieden. Die bisher als Verbindungsgewichte bezeichneten relativen Gewichtsmengen der Elemente sind zufolge der Atomtheorie die relativen Gewichte der einzelnen Atome auf Sauerstoff $= 16$ bezogen, und die Symbole, deren wir uns zur Bezeichnung der Elemente bedienen, stellen die Atome derselben dar.

Chemische Verbindungen bringt man dadurch zum Ausdruck, daß man die den einzelnen Komponenten entsprechenden Symbole nebeneinandersetzt. Auf diese Weise erhält man „chemische Formeln“. So bedeutet die Formel H_2O eine Verbindung, deren kleinste Teilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff bestehen, die Indexziffer rechts vom Symbol gibt die Zahl der Atome des betreffenden Elementes, welches die Verbindung enthält, an. Die Formel H_2O_2 bezeichnet eine Verbindung, deren kleinste Teilchen aus 2 Atomen Wasserstoff und 2 Atomen Sauerstoff bestehen usw. Die kleinsten Teilchen der Verbindungen werden Molekel oder Moleküle genannt. Das relative Gewicht eines Moleküls wird Molekulargewicht genannt, und man erhält das Molekulargewicht einer Verbindung, wenn man die Gewichte der einzelnen Atome, aus denen sie besteht, addiert.

Ein von Avogadro gefundenes Gesetz lautet: „Die verschiedenen Gase enthalten alle im gleichen Volumen bei derselben Temperatur und gleichem Drucke die gleiche Anzahl von Molekülen.“ Aus demselben geht hervor, daß das Molekulargewicht der Körper in gasförmigem Zustande in einer sehr einfachen Beziehung zur Dampfdichte (Gasdichte) steht. Das Molekulargewicht des betreffenden Körpers ist nämlich gleich der Dampfdichte auf Wasserstoff $= 1$ bezogen, mal dem Molekulargewichte des Wasserstoffes, und da letzteres $= 2$ ist, gleich der doppelten

Dampfdichte. Wenn wir die Dampfdichte auf Luft beziehen, deren spezifisches Gewicht, auf Wasserstoff = 1 bezogen, = 14,4 ist, so ergibt sich das Molekulargewicht durch Multiplikation der Dampfdichte mit 28,8. Man kann also aus der Dampfdichte das Molekulargewicht berechnen, z. B. wurde die Dampfdichte des Wassers, bezogen auf Luft, = 0,622 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht des Wassers zu 18 berechnet, was der Formel H_2O entspricht.

Das Molekulargewicht läßt sich auch mittels des osmotischen Druckes bzw. mittels der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung bestimmen. Bringt man eine geschlossene, poröse Tonzelle, an deren Wandung ein Niederschlag von Ferrozyankupfer (halbdurchlässige Membran) hervorgebracht wurde und in der sich eine Lösung einer Verbindung, z. B. Zucker, Kochsalz usw., befindet, in ein Gefäß mit Wasser, so wird der Druck in dieser Zelle bis zu einer gewissen Grenze steigen, indem Wasser eindringt, dagegen nichts von dem gelösten Körper aus der Zelle austritt. Wir bezeichnen diesen Druck als osmotischen Druck, und derselbe gehorcht, wie van'tHoff nachgewiesen hat, ebenso den Gesetzen von Boyle und Gay Lussac wie der Gasdruck. Bestimmt man z. B. den osmotischen Druck einer Lösung, welche x % einer Substanz enthält, und ist dieser z, so wird der osmotische Druck $n \times z$, wenn man bei gleichbleibender Temperatur die Lösung $n \times$ xprozentig nimmt.

Ferner verhalten sich die osmotischen Drucke von Lösungen derselben Konzentration wie die Temperaturen, bei denen dieselben gemessen wurden. Das Gesetz von Avogadro gilt also auch für verdünnte Lösungen, man weiß daher, daß in Lösungen von gleicher Temperatur und gleichem osmotischen Druck die Gewichtsmengen der aufgelösten Substanzen, welche im gleichen Volumen Lösung enthalten sind, sich wie die Molekulargewichte verhalten.

Da der osmotische Druck direkt schwer zu bestimmen ist, man aber weiß, daß derselbe zwei leicht bestimmbaren Größen, der Gefrierpunktserniedrigung einerseits und der Siedepunktserhöhung andererseits, proportional ist, bestimmt man diese letzteren und kann aus den erhaltenen Resultaten das Molekulargewicht der gelösten Verbindung ermitteln. Lösungen von gleichem osmotischen Druck nennt man isotonische Lösungen.

Das Zeichen für Wasser H_2O bedeutet nicht bloß, daß dasselbe eine Verbindung zwischen zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff darstellt, sondern sagt uns auch, daß zwei Volumen Wasserstoff sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf verbunden haben.

Mit Hilfe der Atomgewichte kann man, wenn man die Formeln der einzelnen Verbindungen kennt, leicht berechnen, welche Gewichtsverhältnisse bei den Umsetzungen der Verbindungen ins Spiel kommen und sich die Quantität des zu erhaltenden Produktes bei chemischen Umsetzungen im vorhinein berechnen; z. B.: Wieviel Jodkalium benötigt man zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Jodsilber? Das Molekulargewicht des Silbernitrats ist 169,9, jenes des Jodkaliums 166, ein Molekül Jodkalium erfordert ein Molekül Silbernitrat nach der Gleichung:

$$AgNO_3 + KJ = KNO_3 + AgJ,$$

wobei ein Molekül Jodsilber = 234,8 entsteht. Also brauchen 169,9 g Silbernitrat 166 g Jodkalium, daher werden 100 g Silbernitrat $\frac{166 \times 100}{169,9} = 97,704$ g Jodkalium benötigen.

Diese Berechnungsweise wird Stöchiometrie und die Rechnungen werden stöchiometrische Rechnungen genannt.

In vielen Fällen werden bei chemischen Berechnungen Grammmoleküle gebraucht, d. h. die Molekulargewichte der Verbindungen in Grammen. Hierfür hat Ostwald die Bezeichnung „Mol" vorgeschlagen.

Der Stickstoff verbindet sich mit Sauerstoff direkt selbst bei sehr stark erhöhter Temperatur nicht, wohl aber, wenn der elektrische Funke durchschlagen gelassen wird, in welchem Falle rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd entstehen. Das Stickstoffdioxyd geht bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure über, eine Verbindung, welche den Ausgangspunkt für die verschiedenen Stickstoffverbindungen bildet.

Salpetersäure HNO_3, Mol.-Gew. 63, wurde früher gewöhnlich aus dem Chilisalpeter ($NaNO_3$), einem Minerale, welches sich an der Küste von Chile in großen Mengen findet, hergestellt. Wenn man dieses Salz mit Schwefelsäure erhitzt; entsteht durch Doppelumsetzung Salpetersäure:

$$\underset{\text{Chilisalpeter}}{2\,NaNO_3} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}.$$

Die Darstellung geschieht in großen gußeisernen Zylindern, und wird die entweichende Säure in tönernen Gefäßen (Tourrils) zum Kondensieren gebracht. Heute wird Salpetersäure auch aus dem Luftstickstoff gewonnen. Ein solches Verfahren der technischen Salpetersäuredarstellung ist dasjenige von Birkeland und Eyde, dem ebenso wie dem Schönherrschen die Tatsache zugrunde liegt, daß durch den elektrischen Flammenbogen in der Luft Stickoxyd gebildet wird. Bei den genannten Verfahren wird der Flammenbogen im Ofen durch einen außen befindlichen Elektromagneten zu einer Scheibe auseinandergezerrt und die Luft durchgeblasen, bzw. wird der Flammenbogen im Innern einer eisernen Röhre, durch welche die Luft geblasen wird, erzeugt. Es entsteht Stickoxyd, das sich mit Sauerstoff zu Dioxyd vereinigt, welches in Türmen, ähnlich den Gay-Lussac-Türmen in der Schwefelsäurefabrikation, mit Wasser in Berührung gebracht wird, wobei sich Salpetersäure bildet. Reine Salpetersäure ist eine farblose, rauchende, ätzende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,53 bei 15 ° C. — Am Lichte färbt sie sich gelb, indem zum kleinen Teile Zersetzung eintritt und Stickstoffdioxyd unter Freiwerden von Sauerstoff sich ausscheidet.

Die Zersetzung geht nach der Gleichung:

$$HNO_3 = 2\,NO_2 + O + H_2O$$

vor sich und ist eine Reaktion, bei welcher Wärme verbraucht (absorbiert) wird; wir nennen solche Reaktionen endothermisch, zum Unterschiede von Reaktionen, bei denen Wärme frei, also chemische (kinetische) Energie in Wärme übergeführt wird und welche man als „exothermische" Reaktionen bezeichnet.

Die gewöhnliche Salpetersäure des Handels enthält nur 68 % HNO_3, siedet bei 120,5 ° und führt den Namen Scheidewasser, weil

sie die Eigenschaft, Silber und viele andere Metalle aufzulösen, besitzt, hingegen das Gold nicht angreift.

Rote, rauchende Salpetersäure nennt man eine Salpetersäure, welche viel Stickstoffdioxyd aufgelöst enthält.

Es ist in vielen Fällen wünschenswert, den Gehalt einer verdünnten Säure an Salpetersäure zu kennen. Da derselbe zu der Dichte in einem gewissen Verhältnis steht, kann man durch Ermittlung der Dichte der fraglichen Säure mit Zuhilfenahme der nachfolgenden Tabelle leicht den Gehalt an Salpetersäure bestimmen.

Dichte und Gehalt der Salpetersäure. (Nach Kolb.)

Grad Bé	Spez. Gewicht	100 Teile enthalten bei 15 ° HNO_3	Grad Bé	Spez. Gewicht	100 Teile enthalten bei 15 ° HNO_3	Grad Bé	Spez. Gewicht	100 Teile enthalten bei 15 ° HNO_3
0	1,000	0,2	18	1,143	23,6	36	1,334	52,9
1	1,007	1,5	19	1,152	24,9	37	1,346	55,0
2	1,014	2,6	20	1,161	26,3	38	1,359	57,3
3	1,022	4,0	21	1,171	27,8	39	1,372	59,6
4	1,029	5,1	22	1,180	29,2	40	1,384	61,7
5	1,035	6,3	23	1,190	30,7	41	1,398	64,5
6	1,044	7,6	24	1,199	32,1	42	1,412	67,5
7	1,052	9,0	25	1,210	33,8	43	1,426	70,6
8	1,060	10,2	26	1,221	35,5	44	1,440	74,4
9	1,067	11,4	27	1,231	37,0	45	1,454	78 4
10	1,075	12,7	28	1,242	38,6	46	1,470	83,0
11	1,083	14,0	29	1,252	40,2	47	1,485	87,1
12	1,091	15,3	30	1,261	41,5	48	1,501	92,6
13	1,100	16,8	31	1,275	43,5	49	1,516	96,0
14	1,108	18,0	32	1,286	45,0	49,5	1,524	98,0
15	1,116	19,4	33	2,298	47,1	49,9	1,530	100,0
16	1,125	20,8	34	1,309	48,6			
17	1,134	22,2	35	1,321	50,7			

Säuren, Basen, Salze.

Die Salpetersäure ist das erste Beispiel einer wichtigen Reihe von Verbindungen, welche wir Säuren nennen.

Die Säuren sind meistens in Wasser löslich, haben sauren Geschmack und die Eigenschaft, blaues Lackmuspapier (mit Lackmusfarbstoff gefärbtes ungeleimtes Papier) rot zu färben. Alle Säuren enthalten Wasserstoff. Derselbe ist entweder mit einem Element verbunden oder mit einer Elementengruppe, in welch letzteren Fällen stets Sauerstoff zugegen ist; diese Säuren führen deshalb den Namen Oxysäuren. Die Oxysäuren lassen sich als Wasser, in welchem Wasserstoff durch eine sauerstoffhaltige Atomgruppe ersetzt ist, auffassen; so ist die Salpetersäure eine Oxysäure des Stickstoffes und entspricht der Formel NO_2OH.

Die Benennung der Säuren ist gewöhnlich eine solche, daß die bekannteste den Namen des Elementes mit dem Zusatz -säure

trägt, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure usw.[1]). Säuren, welche mehr Sauerstoff enthalten, werden durch ein vorgesetztes „Ueber", „Hyper" oder „Per" bezeichnet, z. B. Ueberschwefelsäure. Jene Säuren, welche weniger Sauerstoff enthalten, heißen .... ige Säure[2]), z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure usw. Enthalten sie noch weniger Sauerstoff, so werden sie unter ..... ige Säure genannt, z. B. untersalpetrige, unterschweflige Säure usw.

Wenn man den Wasserstoff einer Oxysäure durch ein Metall ersetzt, verschwinden die sauren Eigenschaften und es entsteht eine Verbindung, welche wir als Salz bezeichnen. Salze entstehen, wenn das betreffende Metall in der Säure aufgelöst wird, oder aber, wenn man gewisse Sauerstoffverbindungen der Metalle (Oxyde oder Hydroxyde) mit den Säuren zusammenbringt.

Die Salze der bekanntesten Säuren haben im Auslaute .... at, z. B. Natriumnitrat, -sulfat usw. Die Salze der .... igen Säuren heißen ..... ite, z. B. Natriumnitrit, -sulfit usw., die unter ..... igsauren Salze Hypo ..... ite, z. B. Natriumhypochlorit, -hyposulfit usw.

Bezüglich der Oxyde ist zu bemerken, daß man die bekannten gewöhnlichen Sauerstoffverbindungen als „Oxyd" kurzweg bezeichnet. Existieren Sauerstoffverbindungen mit weniger Sauerstoff im Molekül, so heißen sie Suboxyde, Oxydule. Gibt es Sauerstoffverbindungen mit mehr Sauerstoff, als das Oxyd enthält, so nennt man sie Peroxyde, Hyperoxyde, Superoxyde. Die Anzahl der O-Atome wird ausgedrückt durch das lateinische oder griechische Zahlwort, z. B. Stickstoffdioxyd, -trioxyd, Phosphorpentoxyd usw.

Die in Wasser leicht löslichen Metalloxyde besitzen die Eigenschaft, rotes Lackmuspapier blau zu färben, und schmecken laugenhaft, man bezeichnet sie als Alkalien und sagt von einem Stoffe, welcher die Eigenschaft besitzt, durch Säure gerötetes Lackmuspapier blau zu färben: er reagiert alkalisch. Setzt man zur Auflösung eines Alkalis eine Säure, so verschwindet bei einem gewissen Punkte sowohl der alkalische als der saure Geschmack, die Lösung reagiert nicht mehr auf Lackmuspapier, sie ist neutral und enthält das normale Salz des betreffenden Alkalimetalls und der Säure.

Die Alkalien haben eine große Neigung, sich mit den Säuren unter Bildung von Salzen zu verbinden, ähnlich verhalten sich viele andere Oxyde und Hydroxyde, man bezeichnet dieselben als Basen.

Fast alle Salze der Salpetersäure (Nitrate) sind in Wasser löslich. Viele derselben, wie z. B. Silbernitrat, Urannitrat, Bleinitrat, Quecksilbernitrat u. a., finden zu photographischen Zwecken Verwendung. Die Salpetersäure besitzt ein Atom Wasserstoff, welches durch Metalle ersetzbar ist. Wir nennen solche Säuren einbasische Säuren, zum Unterschiede von anderen Säuren, welche z. B. zwei

1) Die lateinische, in der Pharmakopoe übliche Bezeichnung ist Acidum ..... icum, z. B. Acidum sulfuricum (Schwefelsäure).

2) Lateinische Bezeichnung: Acidum ..... osum, z. B. Schweflige Säure Acidum sulfurosum.

oder drei Atome durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff im Moleküle besitzen und zwei- bzw. dreibasische Säuren genannt werden.

Die Salpetersäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel; sie wirkt auf viele unorganische wie auch auf organische Stoffe ein. Die meisten Metalle werden von Salpetersäure angegriffen (eine Ausnahme bilden Gold, Platin und die Metalle der Platingruppe). Sie wird aus diesem Grunde als Aetzmittel für Kupfer, Messing und Zink angewendet. Kupfer und Messing ätzt man mit starker Säure; es entwickelt sich hierbei Stickstoffdioxyd NO_2, welches eingeatmet gesundheitsschädlich wirkt, weshalb solche Aetzungen in gut ventilierten, mit Abzügen versehenen Räumen vorgenommen werden sollen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Das Stickstoffoxyd, ein farbloses Gas, nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in Stickstoffdioxyd NO_2. Zink ätzt man mit verdünnter Säure (2—6prozentig), dabei wird einerseits Stickoxydulgas gebildet, andererseits wird Wasserstoff frei, welcher im status nascens auf die Salpetersäure einwirkt, wobei Ammoniumnitrat gebildet wird:

$$Zn + 2\,HNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2\,H$$
$$2\,HNO_3 + 4\,H_2 = NH_4NO_3 + 3\,H_2O;$$

bei etwas konzentrierteren Säuren (über 10prozentig) verläuft der Aetzprozeß bereits anders, indem kein Ammoniumnitrat, sondern verschiedene Stickoxyde entstehen, und zwar um so höhere, je konzentrierter die Säure war.

Zink oder Aluminium wird durch alkalische Lösungen von Nitraten angegriffen; dabei wird der Stickstoff in Ammoniak umgewandelt. Die Salpetersäure wird auch in der Photolithographie als Aetzmittel verwendet, und zwar benutzt man sehr verdünnte, mit Gummi angerührte Lösungen derselben.

Entzieht man der reinen konzentrierten Salpetersäure Wasser, indem man zu derselben Phosphorpentoxyd fügt, so erhält man bei niederer Temperatur farblose Kristalle von Salpetersäureanhydrid (Stickstoffpentoxyd N_2O_5, Mol.-Gew. 118), einer sehr unbeständigen Verbindung, welche beim Erhitzen explodiert und mit Wasser Salpetersäure liefert. Wir nennen Oxyde, welche mit Wasser zusammengebracht Säuren geben, Anhydride.

Stickoxydul (Stickstoffmonoxyd) N_2O, Mol.-Gew. 44, entsteht, wenn Zink mit sehr verdünnter kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,1) behandelt wird, es ist ein farbloses, süßlich schmeckendes Gas, welches als Anästhetikum bei Zahnoperationen dient (Lustgas).

Untersalpetrige Säure HNO, Mol.-Gew. 31. Die freie Säure kennt man nicht, wohl aber Salze derselben (Hyponitrite), wie z. B. das Silberhyponitrit, welches ein gelbes, in Wasser lösliches Pulver darstellt.

Stickstoffoxyd NO, Mol.-Gew. 30, entsteht, wenn mäßig konzentrierte Salpetersäure auf gewisse Metalle, wie z. B. Kupfer,

Messing, Eisen, Nickel usw., einwirkt. Farbloses Gas, wird an der Luft rotbraun, indem sich Stickstoffdioxyd NO_2 bildet.

Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäureanhydrid) N_2O_3, Mol.-Gew. 76, rotbraunes Gas, gibt, in eiskaltes Wasser geleitet, eine blaue Lösung von salpetriger Säure, diese Säure ist sehr unbeständig, dagegen sind ihre Salze, die Nitrite, beständig und finden, da sie leicht unter gewissen Umständen Sauerstoff aufnehmen und sich dabei in Nitrate umwandeln, Anwendung als Reduktionsmittel. In der Photographie werden dieselben im Primulinprozeß, bei der Photographie in natürlichen Farben im Kopierprozesse verwendet. Salpetrige Säure macht aus Jodkalium Jod frei; man erhält daher mit jodkaliumhaltigem Stärkekleister eine Blaufärbung. Ozon und freies Chlor reagieren in derselben Weise auf Jodkaliumstärkekleister, auch Ferrichlorid gibt diese Reaktion.

Stickstoffdioxyd (Stickstoffperoxyd) NO_2, Mol.-Gew. 46, entsteht, wenn Stickstoffoxyd mit Sauerstoff in Berührung kommt (s. o.). Braunrote Dämpfe, welche sich beim Abkühlen in eine gelbe Flüssigkeit und schließlich in farblose Kristalle (Stickstofftetraoxyd N_2O_4) umwandeln; letzteres geht mit Wasser in Stickstofftrioxyd bzw. salpetrige Säure und Salpetersäure über.

Diese Oxyde spielen bei den Aetzprozessen mit Salpetersäure eine gewisse Rolle (s. o.).

Stickstoff und Wasserstoff.

Ammoniak NH_3, Mol.-Gew. 17. Ammoniak bildet sich, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen in Fäulnis übergehen. Auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht Ammoniak, welches sich in dem wässerigen Anteile des Destillates findet und aus diesem gewonnen wird, indem man denselben mit Salzsäure versetzt, eindampft und die konzentrierte Lösung mit Aetzkalk erhitzt, wobei Ammoniakgas entweicht. Ammoniak wird in neuester Zeit direkt aus Stickstoff gewonnen, indem man das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren (Uran, Osmium, Eisen, Chrom) bei einer Temperatur von über 400 ^{0} C einem hohen Drucke aussetzt (Verfahren von Haber und jenes der Badischen Anilin- und Sodafabriken), oder Stickstoff durch elektrisches Erhitzen von Aluminium und Kohle im Stickstoffstrom an Aluminium bindet und das entstandene Aluminiumnitrid mit Wasser zersetzt:

$$2\,AlN + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 2\,NH_3$$

(Verfahren von Serpek).

Ammoniak ist in reinem Zustande farblos, besitzt einen stechenden Geruch und schmeckt laugenhaft. Es wird von Wasser sehr leicht absorbiert (1 ccm Wasser absorbiert bei 0 ^{0} C 1148 ccm Ammoniakgas). Die Lösung schmeckt laugenhaft, riecht intensiv nach Ammoniak und führt den Namen Aetzammoniak oder Salmiakgeist. Je mehr Ammoniak das Aetzammoniak enthält, desto geringer ist die Dichte der Flüssigkeit: man kann, indem man die Dichte

mittels eines Aräometers oder mittels des Piknometers bestimmt, aus nachstehender Tabelle den Gehalt des Aetzammoniaks an Ammoniakgas entnehmen.

Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in der wässerigen Lösung und die Dichte der letzteren bei $+14^0$ C. (Nach Carius.)

Spez. Gewicht	Ammoniak %	Spez. Gewicht	Ammoniak %	Spez. Gewicht	Ammoniak %	Spez Gewicht	Ammoniak %
0,8844	36,0	0,9052	27,0	0,9314	18,0	0,9631	9,0
0,8864	35,0	0,9078	26,0	0,9347	17,0	0,9670	8,0
0,8885	34,0	0,9106	25,0	0,9380	10,0	0,9709	7,0
0,8907	33,0	0,9133	24,0	0,9314	15,0	0,9749	6,0
0,8929	32,0	0,9162	23,0	0,9449	14,0	0,9790	5,0
0,8953	31,0	0,9191	22,0	0,9484	13,0	0,9831	4,0
0,8976	30,0	0,9221	21,0	0,9520	12,0	0,9873	3,0
0,9001	29,0	0,9251	20,0	0,9556	11,0	0,9915	2,0
0,9026	28,0	0,9283	19,0	0,9593	10,0	0,9959	1,0

Ammoniak wird durch hohe Temperaturen (Induktionsfunken) in seine Bestandteile gespalten, wobei sich das Volumen verdoppelt:

$$\underset{2\text{ Vol.}}{2\,NH_3} \rightleftarrows \underset{1\text{ Vol.}}{N_2} + \underset{3\text{ Vol.}}{3\,H_2};$$

umgekehrt kann sich N mit H unter der Wirkung des Induktionsfunkens zu NH_3 vereinigen, man kann aus den beiden Elementen NH_3 gewinnen, wenn man die Gase gleichzeitig mit einer Säure in Berührung bringt, welche das entstandene NH_3 absorbiert.

Das Ammoniakgas läßt sich bei einem Drucke von 7 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei $-3{,}7^0$ C siedet. Dieses Verhalten wird zur Herstellung von künstlichem Eis (Eisfabrikation nach Carrés Verfahren) benutzt.

Ammoniakgas wird durch ultraviolettes Licht in seine Bestandteile gespalten (A. Coehn und G. Prigend[1]).

Das Ammoniak ist eine Verbindung, welche in der Photographie (Emulsionsbereitung, Räuchern von Silberauskopierpapieren, Schwärzen von mit Sublimat verstärkten Negativen usw.) sowie in den Druckverfahren sehr häufig Anwendung findet.

Das Ammoniak vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, z. B.

$$NH_3 + HNO_3 = \underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4NO_3}$$

und man wird, wenn man die Formeln dieser Salze mit jenen der Salze der Alkalien vergleicht, eine große Aehnlichkeit finden. Die Gruppe NH_4, Ammonium, spielt die Rolle eines einwertigen Metalles, und man nimmt an, daß das Ammoniak, wenn es in Wasser geleitet wird, die Verbindung NH_4OH analog den Alkalimetallen bildet. Die Ammonsalze werden bei den Metallen besprochen werden.

1) Zeitschr. f. Elektroch. 20, 275 (1914).

Prüfung. Reines wässeriges Ammoniak soll, am Platinbleche verdampft, keinen Rückstand hinterlassen. Mit Salpetersäure versetzt, soll es farblos bleiben; mit Silbernitrat soll es bei Ammoniaküberschuß eine klare, fast farblose Lösung geben.

Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, Mol.-Gew. 43, ist eine Verbindung, welche chemisch große Aehnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure hat. Sie ist ebenso wie einige ihrer Salze sehr explosiv. Das Silbersalz wurde an Stelle des Chlorsilbers zur Herstellung von lichtempfindlichen Schichten (Auskopierpapieren) in Vorschlag gebracht (s. Silbersalze).

Hydroxylamin NH_2OH, Mol.-Gew. 33, kann als Wasserstoffsuperoxyd, in welchem an Stelle von OH die Gruppe NH_2 getreten ist, aufgefaßt werden. Es entsteht, wenn Wasserstoff im status nascens auf die Oxyde des Stickstoffes einwirkt. Es wird dargestellt, indem man Stickstoffoxyd (erhalten durch Behandeln von Kupferdrahtspänen mit Salpetersäure) in eine erwärmte Mischung von Zinnstücken mit Salzsäure einleitet. Das resultierende salzsaure Hydroxylamin (Hydroxylaminchlorhydrat) $NH_2OH \cdot HCl$, Mol.-Gew. 69,5, kommt in den Handel in Form farbloser Kristalle.

Das technisch reine, salzsaure Hydroxylamin wurde ebenso wie das schwefelsaure Salz wegen seiner stark reduzierenden Eigenschaften als Entwickler für Bromsilbergelatinetrockenplatten empfohlen. Bei allen vorteilhaften Eigenschaften, welche dieser Körper sonst besitzt, konnte er sich bisher nicht in die Praxis einbürgern, weil die bei der Entwicklung auftretenden Gasblasen (Stickstoff) häufig ein Abheben der Gelatineschicht zur Folge haben. Das rohe Präparat dient unter dem Namen Reduziersalz (Reduzierlösung) zur Reduktion des Silbers aus Silberrückständen photographischer Provenienz[1]).

Das Hydroxylamin eignet sich, wie Verfasser fand, sehr gut zur Herstellung von Silberspiegeln auf Glas.

Hydrazin (Diamid) N_2H_4, Mol.-Gew. 32. Dieser Körper ist im freien Zustande erst vor einigen Dezennien dargestellt worden; er ist eine farblose Flüssigkeit, welche sich in Wasser leicht löst. Die Lösung reagiert alkalisch und gibt mit Säuren, ähnlich dem Ammoniak, beständige Salze, z. B. $N_2H_4 \cdot 2\,HCl$, Hydrazinchlorhydrat. Sowohl die Lösung von Hydrazin in Wasser als jene seiner Salze besitzt die Eigenschaft, Silber- und Kupfersalze zu reduzieren, weshalb wiederholt Versuche angestellt wurden, es zur Entwicklung des latenten Bildes zu benutzen[2]).

Die Salze des Hydrazins und des Hydroxylamins sowie die Derivate dieser Verbindungen bewirken bei Bromsilberemulsionen, denen sie inkorporiert werden, daß die Trockenplatten bzw. Bromsilberemulsionspapiere auskopierbar werden, bei entsprechend kurzer Belichtung entwickelbar bleiben und daß sie gegen Ueberbelichtungen

1) A. Lainer, Phot. Korresp. 1890, S. 155 u. 209.
2) Phot. Wochenbl. 1889, S. 118.

wenig empfindlich sind (Hay Caldwell[1])). Derartige Platten erscheinen als „Hydraplatten“ im Handel.

Kohlenstoff.

Symb. = C. Atomgewicht 12.

Der Kohlenstoff ist ein fester Körper; er kommt in der Natur in drei verschiedenen Modifikationen vor: kristallisiert als Diamant und als Graphit und amorph. Der Diamant findet sich in farblosen oder gelblichen bis schwarzen Kristallen von großer Härte und großem Lichtbrechungsvermögen. Verwendung als Schmuckstein und zum Glasschneiden. Der Graphit bildet blätterige, undurchsichtige bleigraue Kristalle oder kristallinische Massen (Reißblei), färbt stark ab, wird zur Fabrikation von Bleistiften verwendet. Der Graphit leitet die Elektrizität, deshalb benutzt man ihn, um Körper aus nichtleitenden Substanzen, welche abgeformt werden sollen, leitend zu machen (galvanoplastische Herstellung von Druckplatten nach Holzschnitten). Der Graphit wird ferner in den Reproduktionstechniken dazu verwendet, auf nassem Wege hergestellte Strichnegative durch mechanisches Anreiben mit dem feinst geschlämmten Pulver zu verstärken (trockene Verstärkung). Wegen seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien wird er auch zum Einstauben der Zinkklischees, zur Verstärkung der Deckung vor der letzten Aetzung verwendet. Für diese Zwecke ist ebenfalls ein völlig sandfreier, feinst geschlämmter Graphit zu benutzen.

Der amorphe Kohlenstoff entsteht, wenn organische, wasserstoffhaltige Substanzen bei Luftabschluß der Glühhitze ausgesetzt werden oder wenn eine unvollständige Verbrennung derselben vor sich geht. Durch Glühen von Steinkohle bei Luftabschluß erhält man Koks-, von Holz die Holzkohle, von Knochen das Spodium. Manche Materialien geben eine sehr feine, leichte und lockere Kohle, wie z. B. Weingeläger, Rebenholz, Korkabfälle, welche Kohle das Material zur Erzeugung von verschiedenen schwarzen Farben für die Drucktechniken, wie Frankfurterschwarz, Drusenschwarz, Spanischschwarz und Rebenschwarz abgeben.

Durch unvollkommene Verbrennung von Kienholz, Rückständen der Petroldestillation, schweren Teerölen u. dgl. in Oefen (Rußöfen) erhält man den Flammruß, durch eine solche von fetten, ätherischen und Mineralölen bzw. von Gas in eigens konstruierten Lampen den Lampenruß. Der Ruß wird gesammelt und, um ihn von anhaftenden brenzlichen Teilen zu befreien, in luftdicht verschlossenen eisernen Zylindern ausgeglüht. Ein sehr dichter und reiner Ruß wird durch Explosion eines unter Druck stehenden Gemenges von Azetylen und Kohlenoxyd erhalten. Dabei scheidet sich der Kohlenstoff nach der Gleichung $C_2H_2 + CO = 3\,C + H_2O$ quantitativ aus. Ruß dient zur Herstellung von Druckerschwärze und der verschiedenen schwarzen Druckfarben[2]). Die erstere besteht aus Harz- bzw. Mineralölen mit

1) DRP. 232639, s. a. Phot. Industrie 1911, S. 737.
2) Siehe E. Valenta, Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe, Bd. II.

oder ohne Zusatz von Harz, trocknendem Oel, Seife; die letzteren enthalten als Bindemittel Leinöl- bzw. Harzölfirnisse, und diverse Zusätze, wie Kopallack, Sikkative, blaue Farbstoffe usw. Ruß wird ferner zur Bereitung der chinesischen Tusche verwendet; dieselbe wird aus feinstem Ruß, einem Bindemittel, Gummi oder feinem Leim und etwas Moschus hergestellt. Die lithographische (chemische, autographische) Tusche besteht aus Seife, Talg, gelbem Wachs, Schellack und Ruß. Feinstverteilter Kohlenstoff dient ferner als Pigment bei Herstellung von Kohledruckpapier und im Charbon-Velourverfahren, sowie bei Erzeugung von Wachsfarbe, Umdruckfarbe u. dgl., wie selbe im Stein- und Lichtdrucke Verwendung finden.

Verbindungen des Kohlenstoffes mit Sauerstoff.

Kohlendioxyd (Kohlensäureanhydrid) CO_2, Mol.-Gew. 44.

Wenn Kohle oder ein kohlenstoffhaltiger Körper bei Luftüberschuß verbrennt, bildet sich Kohlendioxyd. Diese Verbindung, ein farb- und geruchloses Gas von säuerlichem Geschmacke, findet sich auch in der Luft sowie im Wasser, in manchen Mineralwässern sogar in erheblichen Mengen (Säuerlinge). Behufs Darstellung von Kohlendioxyd zersetzt man die Salze der (hypothetischen) Kohlensäure H_2CO_3 (Karbonate) mit Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei Kohlendioxyd entweicht:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2.$$

Wenn man gewisse Karbonate erhitzt, so entweicht Kohlendioxyd und es bleibt das Oxyd des betreffenden Metalls zurück:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Das Kohlendioxyd ist 1,53 mal schwerer als die Luft; man kann es deshalb aus einem Gefäß in ein anderes umleeren. Es entsteht beim Atmen der Menschen und Tiere, wobei der Sauerstoff der Luft in den Lungen unter Bildung von Kohlendioxyd verbraucht und letzteres mit dem inaktiven Stickstoff wieder ausgeatmet wird. Die Pflanzen nehmen unter dem Einflusse des Lichtes Kohlendioxyd aus der Luft auf und scheiden Sauerstoff aus, während im Finstern der umgekehrte Prozeß vor sich geht. — Bei der geistigen Gärung ententsteht ebenfalls Kohlendioxyd.

Durch Druck läßt sich das Kohlendioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit (Siedepunkt -78^0 C) verdichten (flüssige Kohlensäure). Wenn man Kohlendioxyd in Wasser, welches Kalk gelöst enthält (Kalkwasser), treten läßt, bildet sich ein weißer Niederschlag von Kalziumkarbonat:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Das Kohlendioxyd steht zur Kohlensäure, welche man im freien Zustande nicht kennt, in demselben Verhältnisse, wie das Stickstoffpentoxyd zur Salpetersäure; es ist das Anhydrid der hypothetischen Kohlensäure und wird in der Praxis fälschlich Kohlensäure genannt. Die Kohlensäure besitzt im Molekül zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome, sie ist daher eine zweibasische Säure.

Während einbasische Säuren nur eine Reihe von Salzen geben können, existieren bei zweibasischen Salzen deren zwei, je nachdem

nur eines oder beide Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden. Im ersteren Falle erhält man Salze, welche meist sauer reagieren, saure Salze, im zweiten Falle werden neutrale Salze gebildet. Manche neutrale Salze, welche dieselbe Säure, aber verschiedene Basen enthalten, vermögen miteinander Doppelsalze zu bilden (z. B. Alaun).

Bei der Vereinigung zweier Salze können zwei Fälle eintreten, entweder es entsteht ein Doppelsalz, in dessen verdünnter wässeriger Lösung die Ionen (siehe diese) der beiden Salze, aus denen es entstanden ist, enthalten sind, oder es entsteht ein neues Salz, das in verdünnter wässeriger Lösung andere Ionen hat. Wir nennen solche Salze „komplexe Salze".

Kohlenoxyd CO, Mol.-Gew. 28. Wenn Kohle bei ungenügendem Luftzutritte verbrennt oder wenn Kohlendioxyd über glühende Kohle geleitet wird, entsteht Kohlenoxyd:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Es ist ein farb- und geruchloses Gas von giftigen Eigenschaften, welches angezündet mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennt. Kohlenoxyd vereinigt sich unter dem Einflusse des Lichtes direkt mit Chlor nach der Gleichung $CO + Cl_2 = CO\,Cl_2$ zu Phosgen (Davy).

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Diese beiden Elemente bilden miteinander eine große Anzahl von Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, welche dadurch, daß alle anderen Elemente in dieselben treten, zu einer fast unbegrenzten wird. Diese Verbindungen und deren Studium bilden einen eigenen Teil der gesamten Chemie: die Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder organische Chemie, von welcher wir in diesem Buche das für unsere Zwecke Wichtige später kennenlernen werden.

An dieser Stelle sollen nur die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, das Methan, Aethan, Aethylen und Azetylen erwähnt werden. Diese Kohlenwasserstoffe sind sämtlich Gase, deren Zusammensetzung den Formeln CH_4, C_2H_6, C_2H_4 und C_2H_2 entspricht. Aethylen und Azetylen finden sich im Leuchtgase, welches bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entsteht. Das letztere bildet sich auch, wenn Kalziumkarbid, eine Verbindung von Kohlenstoff und Kalzium (CaC_2), mit Wasser zusammengebracht wird. Da es mit leuchtender Flamme brennt und an Leuchtkraft das Leuchtgas übertrifft, wird es wegen der Einfachheit seiner Darstellung an Orten, wo kein Leuchtgas zur Verfügung steht, als Ersatz für dieses zur Beleuchtung benutzt. Das Kalziumkarbid wird im elektrischen Ofen aus Kalk und Kohle im großen hergestellt und in den Handel gebracht.

Die Fähigkeit der Elemente, Wasserstoff zu binden, ist, wie wir gesehen haben, eine verschiedene. So bindet ein Atom Sauerstoff 2, Stickstoff 3, Kohlenstoff 4 Wasserstoffatome. Man nennt diese Fähigkeit Valenz oder Wertigkeit des betreffenden Elementes und sagt, der Sauerstoff ist zwei-, der Stickstoff drei- und der Kohlenstoff vierwertig.

Wenn man die Atome der Elemente in Verbindungen durch solche anderer Elemente ersetzt, so kann z. B. an Stelle von zwei Atomen eines einwertigen Elementes wie der Wasserstoff ein Atom eines zweiwertigen, oder an Stelle von drei Atomen eines einwertigen Elementes ein Atom eines dreiwertigen eintreten. Man sagt, ein Atom des zweiwertigen Elementes Sauerstoff ist gleichwertig oder äquivalent zwei Atomen des einwertigen Wasserstoffes usw.

Wenn man gewissen Molekülen, welche diesen Bindungen entsprechen, z. B. H_2O, NH_3, CH_4 usw., ein Atom Wasserstoff entzieht, bleiben Reste zurück, welche ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, also einwertig sind, wie HO (Hydroxyl), NH_2 (Amid), CH_3 (Methyl) usw. Diese Reste, Radikale, existieren zwar im freien Zustande nicht, wohl aber miteinander verbunden, wie H_2O_2 (HO-HO) Wasserstoffsuperoxyd, N_2H_4 (NH_2-NH_2) Hydrazin, C_2H_6 (CH_3-CH_3) Aethan usw. Die Radikale verhalten sich also wie die Elemente bezüglich der Verbindungen, welche sie eingehen; es können sich demgemäß auch ungleiche Reste vereinigen, wie z. B. NH_2-OH Hydroxylamin.

Wenn sich zwei zweiwertige Elemente so vereinigen, daß dieselben gegenseitig ihre Wertigkeiten binden, so hat man es mit einer doppelten Bindung zu tun, O = O (Sauerstoffmolekül); auch dreiwertige Bindungen kommen vor, N ≡ N (Stickstoffmolekül), $\begin{matrix} N = N \\ \backslash O / \end{matrix}$ Stickoxydul; 3 Atome Sauerstoff vereinigen sich unter gewissen Umständen zu Ozon (siehe S. 6); hierbei findet einfache Bindung statt $\begin{matrix} O — O \\ \backslash O / \end{matrix}$, welche geringere Haltbarkeit als die doppelte Bindung besitzt.

Formeln, wie die hier gegebenen, welche die Bindung erkennen lassen, heißen zum Unterschiede von den empirischen Formeln, welche nur die Zusammensetzung des Körpers veranschaulichen, rationelle oder Konstitutionsformeln (Strukturformeln).

Uebrigens ist der chemische Wert eines Elementes durchaus nicht immer derselbe, was die Aufstellung von Hypothesen über diesen Gegenstand erschwert; so ist Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gegen Chlor fünfwertig, bei höherer Temperatur aber dreiwertig. Der chemische Wert wechselt auch zuweilen mit der Natur des Elementes; Phosphor ist gegen Chlor, wie gesagt, fünfwertig, gegen Wasserstoff dreiwertig. Für viele Elemente läßt sich aber ein bestimmter Wert als normaler bezeichnen, so sind Wasserstoff, Chlor, Natrium, Kalium einwertig, Sauerstoff, Kalzium, Barium u. a. zweiwertig. Dagegen sind Stickstoff und Phosphor drei- und fünfwertig, Zinn und Blei zwei- und vierwertig usw.

Chlor.

Symb. = Cl. Atomgewicht 35,46 (35,5).

Das Chlor ist ein gasförmiges Element; es kommt in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen sehr häufig an Metalle gebunden vor. Die wichtigste in der Natur vorkommende Chlorverbindung

ist das Kochsalz „Natriumchlorid", aus welchem man das Chlorgas leicht darstellen kann, wenn man 22 Gewichtsteile desselben mit 10 Gewichtsteilen Braunstein, 28 Gewichtsteilen Schwefelsäure und 15 Gewichtsteilen Wasser vorsichtig erwärmt:

$$+ NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas von eigenartigem, erstickendem Geruche und giftigen Eigenschaften. Es ist 2,45 mal schwerer als die Luft und kann daher durch Einleiten in lufterfüllte offene Gefäße, aus denen es infolge seiner größeren Dichte die Luft verdrängt, aufgefangen werden. Bei 0^0 C und 6 Atmosphären Druck verdichtet es sich zu einer gelben Flüssigkeit von — 32^0 C Siedepunkt.

Das Chlor ist in Wasser löslich, diese Lösung, das Chlorwasser, besitzt die Eigenschaften des Gases. Es zersetzt sich ziemlich rasch im Lichte unter Bildung von Salzsäure[1]). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $Cl_2 + H_2O = 2\,HCl + O$, welche Reaktion in starken Konzentrationen umkehrbar zu sein scheint, da nach den Beobachtungen Murmanns[2]) konzentrierte Salzsäure nach langem Bestrahlen im Sonnenlichte Chlor abscheidet.

Chlorgas wirkt auf viele Stoffe sehr energisch ein, es verbindet sich direkt mit allen Metallen, unter Umständen unter Feuererscheinung. Besonders groß ist die Neigung des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden. Mischt man gleiche Raumteile dieser Elemente, so erhält man ein explosibles Gasgemenge, das Chlorknallgas. Die Vereinigung kann durch Berührung mit einem brennenden Körper oder durch das Licht hervorgerufen werden. Bei grellem Sonnenlichte erfolgt die Vereinigung sogar unter Explosion, während sie im zerstreuten Lichte langsamer vor sich geht. Das Maximum der Wirkung tritt im indigblauen Teile des Spektrums zwischen G und H und bei J auf. — Die Eigenschaft des Chlorknallgases, entsprechend der Menge des wirksamen Lichtes und der Einwirkungsdauer mehr oder weniger Chlorwasserstoffgas zu bilden, wurde zur Konstruktion eines Photometers (Bunsens Knallgasphotometer) benutzt.

Chlorgas wirkt auf viele organische Verbindungen unter Mitwirkung des Sonnenlichtes heftig ein, während es im Dunkeln weniger energisch oder gar nicht wirkt, z. B. auf Methan, Aethylen, Essigsäure, Zitronensäure, Aethyläther, Alkohol, Benzol, Naphthalin usw. Bei einem Gemenge von Methan und Chlor wird im Sonnenlicht aller Wasserstoff des Methans an Chlor gebunden und der Kohlenstoff ausgeschieden, während sich im zerstreuten Lichte die Methanderivate CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und zuletzt CCl_4 bilden. Bei Benzol ist die Wirkung des Chlors im Lichte eine Anlagerung von Chlor, wobei Benzolhexachlorid entsteht. Desgleichen lagert sich Chlor im

1) Neben der Salzsäure entsteht nach Popper Chlorsäure, nach Millon auch chlorige Säure, die Zersetzung ist um so vollständiger, je verdünnter die Lösung ist. Pedler, Journ. chem. Soc., Bd. 57, S. 613.

2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1904, S. 272.

Lichte an Kohlenoxyd an, siehe dieses. Wenn man in eine mit Chlor gefüllte Flasche einige Tropfen erwärmtes Terpentinöl (Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) bringt, so entzündet sich dasselbe und verbrennt mit stark rußender Flamme, indem das Chlor begierig den Wasserstoff des Terpentinöles an sich reißt und der freigewordene Kohlenstoff das Rußen der Flamme bedingt. Durch die Anwesenheit von Sauerstoff werden sämtliche photochemische Chlorreaktionen verzögert (Luther und Goldberg[1]). Chlor wirkt im trockenen Zustande auf Farbstoffe, wie z. B. Indigo, nicht ein. Bei Gegenwart selbst nur geringer Mengen Wasser tritt aber sofort Entfärbung ein, indem der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Chlor verbindet und Sauerstoff frei wird. In diesem Falle ist es also der im status nascens befindliche Sauerstoff, welcher die Zerstörung des Farbstoffes bewirkt, auf den gewöhnlicher Sauerstoff ohne Wirkung bleibt. Es beruht dieses Verhalten des naszierenden Sauerstoffes darauf, daß die kleinsten Teilchen eines Körpers im freien Zustande nicht aus einem Atom, sondern aus mehreren bestehen. Während das Molekül eines Elementes eine Anzahl gleichartiger Atome vereinigt, besteht dasjenige einer Verbindung aus einer solchen von ungleichartigen Atomen. Wird ein Element aus einer Verbindung frei, so verbinden sich die einzelnen Atome unter sich, wenn kein Körper zugegen ist, auf den sie chemisch wirken können; im letzteren Falle aber wirkt die chemische Anziehungskraft des freien Atoms, und dieses entzieht dem Körper jene Atome, zu welchen es eine größere Verwandtschaft hat.

Chlorwasserstoff HCl, Mol.-Gew. 36,5. Entsteht durch direkte Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Lichte unter gegenseitigem Austausche ihrer Atome:

$$<^{Cl}_{Cl} + <^{H}_{H} = <^{Cl}_{H} + <^{H}_{Cl}$$

Die Reaktion ist eine exotherme (siehe S. 15). Dargestellt wird der Chlorwasserstoff durch Erhitzen von Kochsalz (Chlornatrium) mit Schwefelsäure:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = 2\,HCl + Na_2SO_4.$$

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke. Es ist im Wasser außerordentlich leicht löslich (1 Volum Wasser absorbiert bei 15° 450 Volumen des Gases), die Lösung raucht an der Luft, hat die Dichte = 1,22, reagiert stark sauer und wird deshalb auch Salzsäure genannt. Die Salzsäure besitzt die Eigenschaft, viele Metalloxyde und Metalle unter Bildung von Salzen (Chloriden) zu lösen; sie stellt eine sogenannte Haloidsäure dar.

Die Haloidsäuren, zu denen die Verbindungen von Chlor, Brom, Jod und Fluor mit Wasserstoff gehören, bilden nur eine Reihe von Salzen, indem nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt werden kann, sind also einbasische Säuren. Die Salze dieser Säuren sind

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 1906, S. 55.

sauerstofffrei und werden zum Unterschiede von den Salzen der Oxysäuren — Haloidsalze genannt.

Die rohe Salzsäure des Handels wird als Nebenprodukt bei der Fabrikation der Soda nach dem Prozesse von Leblanc in großen Mengen gewonnen und ist meist stark durch Eisen und seltener durch Arsen verunreinigt. Die Reproduktionstechniker sowie der Photograph benutzen meist die reine Säure, und die Angaben in photographischen Werken beziehen sich gewöhnlich auf eine Säure von der Dichte 1,21 bei 15° C, welche etwa 42 % Chlorwasserstoff enthält.

Die folgende Tabelle (nach Kolb) gibt die Dichte und den Gehalt der reinen Salzsäure an Chlorwasserstoff bei 15° C an.

Grade B	Dichte	% H Cl	Grade B	Dichte	% H Cl
0	1,000	0,1	16	1,125	24,8
1	1,007	1,5	17	1,134	26,6
2	1,014	2,9	18	1,143	28,4
3	1,022	4,5	19	1,152	30,2
4	1,029	5,8	19,5	1,157	31,2
5	1,036	7,3	20	1,161	32,0
6	1,044	8,9	20,5	1,166	33,0
7	1,052	10,4	21	1,171	33,9
8	1,060	12,0	21,5	1,175	34,7
9	1,067	13,4	22	1,180	35,7
10	1,075	15,0	22,5	1,185	36,8
11	1,083	16,5	23	1,190	37,9
12	1,091	18,1	23,5	1,195	39,0
13	1,100	19,9	24	1,199	39,8
14	1,108	21,5	24,5	1,205	41,2
15	1,116	23,1	25	1,210	42,4
			25,5	1,212	42,9

Reine konzentrierte Salzsäure gilt als lichtbeständig, doch soll sich dieselbe bei sehr langer Bestrahlung im Sonnenlichte, wenn auch nur in geringem Maße, unter Chlorabspaltung zersetzen (siehe S. 26). Die Gegenwart von kleinen Mengen Manganochlorid beschleunigt die Zersetzung (Berthelot).

Sowohl die Salzsäure als auch Lösungen von Chloriden geben mit Silbersalzen einen weißen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag.

Prüfung: Reine Salzsäure darf beim Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen, mit einer Auflösung von Bariumchlorid soll kein weißer Niederschlag (Schwefelsäure), und mit dem sechsfachen Volumen Schwefelwasserstoffwasser versetzt, weder eine braune Trübung (Blei, Kupfer), noch eine gelbe (Arsen) entstehen.

Die Salzsäure findet Verwendung als Mittel zur Entfernung von Gelbschleier bei mit Pyrogallol entwickelten Negativen, wozu man eine mit 3 % Salzsäure versetzte kaltgesättigte Alaunlösung benutzt. Salzsäure wird ferner zum Klären der Bilder im Zyanotypprozesse, zur Fixierung von Platinbildern usw. verwendet.

Ein Gemenge von 4 Teilen Salzsäure und 1 Teil Salpetersäure (Königswasser) enthält Chlor und Nitrosylchlorid NOCl. Es löst

eine Reihe von Metallen, wie Gold, Platin usw., und einige Metalloxyde, welche sich weder in Salz- noch in Salpetersäure allein lösen. Chlor wirkt als Zusatz zu Kollodiumemulsionen schleierwidrig, drückt aber die Empfindlichkeit.

Chlor und Sauerstoff.

Die meisten Sauerstoffverbindungen des Chlors haben die Eigenschaft, sich mit Wasser zu Säuren zu vereinigen (Säureanhydride).

Oxyde, Anhydride:		Säuren:
Chlormonoxyd	Cl_2O	$HClO$ Unterchlorige Säure.
Chlortrioxyd	(Cl_2O_3)	$HClO_2$ Chlorige Säure.
Chlordioxyd	ClO_2	
	(Cl_2O_5)	$HClO_3$ Chlorsäure.
Chlorheptoxyd	Cl_2O_7	$HClO_4$ Ueberchlorsäure.

Die obige Reihe der Säuren veranschaulicht sehr schön das Gesetz der multiplen Proportionen (siehe S. 13).

Wenn man von der Chlorwasserstoffsäure HCl ausgeht, so erhält man durch Addition von 1, 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff diese Säuren. Dieselben sind für sich sehr wenig beständige Körper, welche insbesondere im Lichte eine mehr oder weniger rasche Zersetzung erleiden. Dagegen sind gewisse Salze dieser Säuren beständiger und finden, da sie beim Erhitzen den Sauerstoff leicht abgeben, wie z. B. das chlorsaure und überchlorsaure Kalium, zur Herstellung sogenannter Explosivpulver für Momentaufnahmen (siehe Magnesium) Verwendung.

Unterchlorigsäuregas zerfällt im Sonnenlichte direkt in Chlor und Sauerstoff (Balard). Chlortrioxyd Cl_2O_3, dessen Existenz zweifelhaft ist. zerfällt nach Millon[1]) in Ueberchlorsäure (anhydrid), Chlor und Sauerstoff. Die wässerige Säure gibt im Lichte Chlorsäure neben etwas Chlor und Sauerstoff (Millon[1])). Chlordioxyd ClO_2 ist im Lichte gleichfalls empfindlich, dagegen scheint Chlorsäure und Ueberchlorsäure beständig zu sein (Gay Lussac[2]), (Stadion[3]).

Die unterchlorigsauren Salze (Hypochlorite) dienen als Bleichmittel (Chlorkalk, Javellesche Lauge $KClO$, Labaraquesche Flüssigkeit $NaClO$). Die Hypochlorite der Alkalien wirken als Sensibilisatoren auf Farbstoffe im Ausbleichverfahren (Lumière, Jougla[4]).

Chlor und Stickstoff.

Chlorstickstoff NCl_3, Mol.-Gew. 120,4, bildet sich, wenn Chlor im Ueberschusse auf Aetzammoniak wirkt — grüne ölige Tropfen, welche durch Stoß oder durch direktes Sonnenlicht zur Explosion gebracht werden. Daher erscheint Vorsicht beim Arbeiten mit Chlorgas und Ammoniak geboten.

---

1) Eder, Photochemie 1906, S. 141; Gmelin, Handb. d. anorg. Chem. 1872, I, 2, S. 363.
2) Ebenda, S. 142 bzw. 369.
3) Ebenda, S. 142 bzw. 375.
4) D. R. P. Nr. 258241.

Chlor und Kohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff CCl_4, Mol.-Gew. 153,8, bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf Methan (CH_4). Farblose schwere Flüssigkeit von chloroformähnlichem Geruch, Siedepunkt 76° C. Spez. Gew. 1,593 bei 20° C.

Wegen seines hohen Lösungsvermögens für verschiedene Harze wird er zur Lackerzeugung verwendet (siehe Valenta, Negativlacke mit CCl_4 [1]).

Chlor und Kohlenoxyd vereinigen sich unter Einwirkung des Lichtes zu Phosgen: $CO + Cl_2 = COCl_2$, welche Reaktion Wildermann[2]) ausführlich studierte.

Brom.

Symb. = Br. Atomgewicht 79,92 (80).

Das Brom ist eine rotbraune schwere Flüssigkeit vom spez. Gew. bei 0° = 3,187, welche an der Luft rote Dämpfe abgibt; es ist in seinen Reaktionen dem Chlor ungemein ähnlich und wird aus den Mutterlaugen von der Seesalzgewinnung durch Destillieren derselben mit Schwefelsäure und Braunstein dargestellt. Löslich in Wasser (1:30) und in Salzsäure (Bromwasser — Bromsalzsäure). Bromwasser wird verwendet in der Bromsilbergelatinemulsionfabrikation (schleierwidriges Mittel) — ehemals wurde es auch in der Daguerreotypie und im Kollodiumverfahren benutzt.

Im Lichte zersetzt sich Bromwasser langsamer als Chlorwasser, alkoholische Bromlösung wird im Sonnenlichte fast momentan entfärbt (Eder[3]).

Eine verdünnte Lösung von Brom in Wasser wurde von J. Robitschek[4]) zur Zerstörung von Farbschleiern bei Negativen empfohlen. Das Negativ bleicht in der Flüssigkeit aus und wird nach dem Auswaschen abermals entwickelt und gewaschen.

Bromwasserstoff HBr, Mol.-Gew. 80,9. Brom und Wasserstoff verbinden sich im Lichte bei Gegenwart von Feuchtigkeit. Bromwasserstoff ähnelt in allen Stücken dem Chlorwasserstoff und gibt desgleichen eine der Salzsäure entsprechende Lösung in Wasser, welche aber im Gegensatz zur Salzsäure durch Schwefelsäure zersetzt wird. Die Salze der Bromwasserstoffsäure (Bromide) geben, mit Salzsäure behandelt, die betreffenden Chloride unter Freiwerden von Bromwasserstoff und erzeugen in der Lösung von Silbersalzen einen weißgelben Niederschlag von Bromsilber, welcher in Ammoniak schwer löslich ist.

Mit Sauerstoff und Wasserstoff bildet das Brom analog dem Chlor Säuren, welche mit jenen des Chlors sehr große Aehnlichkeit zeigen.

---

1) Phot. Korresp. 1906, S. 178.
2) Zeitschr. f physik. Chem. 1902, Bd. 41, S. 87.
3) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wissensch. 1885, Eder und Valenta, Beiträge z. Photochemie u. Spektralanalyse 1904, II., S. 24.
4) Phot. Korresp. 1890, S. 216.

Jod.

Symb. = J. Atomgewicht 126,92 (127).

Findet sich in der Natur mit Metallen verbunden im Meerwasser und gelangt daraus in die Meerpflanzen, deren Asche (Kelp, Varec) zur Herstellung des Jods dient. Es bildet graumetallisch glänzende blätterige Kristalle. Spez. Gew. 4,95 bei 17° C, schmilzt bei 113,6° C und siedet über 200° C, der Dampf ist veilchenblau (verdünnt violett). Der Geruch des Joddampfes erinnert etwas an Chlor. Jod färbt die Haut braun, es ist in Wasser wenig löslich (1 : 2000), diese Lösung färbt Stärkekleister in der Kälte blau. Leicht löslich ist das Jod in Alkohol (Jodtinktur), Aether, Jodkaliumlösung, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Wässerige Jodlösungen verändern sich nicht im Lichte, Jodtinktur wird langsam zersetzt. Jod wird in alkoholischer Lösung zum letzten Reinigen der Glasplatten für das nasse Verfahren angewendet, da es Spuren von Silbersalzen löst; es dient auch als Zusatz zum Oxalatentwickler zur Erzielung klarer Negative und zum Negativkollodium, um es kontrastreicher arbeiten zu machen. Eine stark verdünnte Lösung von Jod in Cyankaliumlösung dient als Abschwächer für Silberbilder. Jod, Brom und Chlor fanden in der Daguerreotypie zur Sensibilisierung der Silberplatten Verwendung.

Jodwasserstoff JH, Mol.-Gew. 127,9. Farbloses Gas, leicht in Wasser löslich. Die Lösung raucht an der Luft und ähnelt der Salzsäure in mancher Hinsicht, nur ist sie weit unbeständiger, scheidet am Lichte bereits Jod aus und wird leicht von Salpetersäure zersetzt.

Wenn man Jodwasserstoffgas einer langsamen Temperaturerhöhung aussetzt, beginnt bei einer etwas über 180° C liegenden Temperatur eine Zersetzung in Wasserstoff und Jod. Die Zersetzung schreitet mit steigender Temperatur fort, um endlich eine vollständige zu werden. Bei langsamer Abkühlung durchläuft das Gemisch die umgekehrte Folge der Erscheinungen, so daß der Zersetzungsgrad bei der gleichen Temperatur in beiden Fällen derselbe ist. Eine derartige Erscheinung wurde bei vielen Stoffen beobachtet, und wir bezeichnen dieselbe als „Dissoziation“,

Wenn man ein Gemenge von äquivalenten Mengen Jod und Wasserstoff auf eine bestimmte Temperatur erhttzt, bildet sich eine bestimmte Menge Jodwasserstoff; wenn man Jodwasserstoff auf dieselbe Temperatur bringt, bleibt nur jene Menge Jodwasserstoff unzersetzt, welche im ersten Falle entstanden ist. Solche Reaktionen, welche zu demselben Ende führen, einerlei, ob man von dem einen System ($H_2 + J_2$) oder vom anderen ($2\,HJ$) ausgeht, heißen „umkehrbare Reaktionen“. Dies wird durch die Schreibweise $2\,HJ \rightleftarrows 2\,H + 2\,J$ zum Ausdruck gebracht, und man sagt, wenn der Ruhezustand erreicht ist: „Die Systeme sind miteinander im Gleichgewicht“.

Auf die Frage, wie ein solches Gleichgewicht zustande kommt und weshalb die Zersetzung einer Verbindung, welche bei einer bestimmten Temperatur eintritt, nicht vollständig zu Ende verläuft, gibt

die kinetische Gastheorie Antwort. Nach derselben befinden sich die Gasmoleküle in fortschreitender Bewegung. Während bei jeder Temperatur eine konstante mittlere Temperatur anzunehmen ist, sind die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle beträchtlich voneinander verschieden. Die Atome eines Moleküls müssen als sich gegeneinander bewegend angenommen werden; sie werden durch das Anprallen eines Moleküls gegen ein anderes aus dem Gleichgewicht gebracht. Mit der Zunahme der Geschwindigkeit der Moleküle werden diese Bewegungen der Atome in gleichem Maße heftiger werden, und man kann sich nun vorstellen, daß sie zuletzt so heftig werden, daß die Atome aus ihrer gegenseitigen Anziehungssphäre herauskommen und das Molekül in seine Atome zerfällt. Dies erfolgt aber in einer Gasmasse von bestimmter Temperatur nur bei jenen Molekülen, deren Geschwindigkeit oberhalb bestimmter Grenzen liegt, wodurch die allmähliche Zersetzung erklärt ist. Analog läßt sich die allmähliche Vereinigung erklären, die aus den Molekülen freiwerdenden Atome gelangen in ihre gegenseitige Anziehungssphäre; wenn ihre Geschwindigkeit nicht genügend groß ist, daß sie die Anziehung überwinden können, so erfolgt Wiedervereinigung.

Man kann sich also den Gleichgewichtszustand so vorstellen, daß in der Zeiteinheit ebensoviel vom ersten ins zweite wie vom zweiten ins erste System übergeht. Ist dieser Zustand noch nicht erreicht, so sind die Mengen, welche in der Zeiteinheit von einem in das andere übergehen, ungleich.

Unter Reaktionsgeschwindigkeit versteht man die Menge von Molen, welche in der Zeiteinheit von jedem System pro Raumeinheit umgewandelt wird. Man kann daher den Gleichgewichtszustand als jenen Zustand definieren, in welchem die Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Systemen gleich geworden ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmoment ist den in diesem Moment in der Raumeinheit vorhandenen Stoffmengen proportional (Gesetz der Massenwirkung).

Auch durch das Licht wird Jodwasserstoff zersetzt. Nach Bodenstein[1]) ist diese Reaktion eine monomolekulare:

$$JH = J + H,$$

während die Zersetzung durch Wärme nach dem Schema

$$2\,JH \rightleftarrows J_2 + H_2,$$

also bimolekular verläuft.

Die Lichtreaktion folgt ebenfalls dem Massenwirkungsgesetz.

Jod und Sauerstoff.

Von den Sauerstoffsäuren des Jods sei die Jodsäure und die Ueberjodsäure erwähnt, von denen die erstere HJO_3 bei Lichteinwirkung die Tendenz hat, sich unter Jodabspaltung zu zersetzen. Die Reaktion ist eine endothermische. Ueberjodsäure HJO_4

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, S. 33.

bzw. deren Salze gehen bei Gegenwart von überschüssigem Jod und des Lichtes in Jodsäure über (E. Müller[1]).

Jod und Stickstoff.

Beim Behandeln von Jod mit Ammoniak entstehen stickstoffhaltige Jodverbindungen, welche durchweg mehr oder weniger explosiver Natur sind.

Jodstickstoff zersetzt sich im Lichte rasch. Nach Chattaway und Orton[2]) geht die Zersetzung von in Ammoniak suspendiertem Jodstickstoff der Hauptsache nach der Gleichung

$$N_2H_3J_3 = N_2 + 3\,JH$$

vor sich.

Fluor.

Symb. = F. Atomgewicht 19.

Vorkommen: an Kalzium gebunden als Flußspat, welcher auch den Ausgangspunkt zur Herstellung von Fluorpräparaten bildet, ferner als Natrium-Aluminiumdoppelsalz (Kryolith). Das Fluor wird aus wasserfreiem Fluorwasserstoff durch den galvanischen Strom als schwach grünlich-gelbes Gas von sehr aktiven Eigenschaften erhalten; es verflüssigt sich bei — 187° C und wird bei — 210° C fest. Fluorgas verbindet sich direkt unter Explosion mit Wasserstoff, auch mit Wasser verbindet es sich zu Fluorwasserstoff, in diesem Falle unter Bildung von Ozon. Viele Körper entzünden sich sofort in dem Gase, insbesondere organische wasserstoffhaltende Verbindungen, denen es den Wasserstoff energisch entzieht.

Fluorwasserstoff, FH, Mol.-Gew. 20. Entsteht beim Erhitzen von gepulvertem Fluorkalzium (Flußspat) mit Schwefelsäure. Farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas von stark sauren Eigenschaften. Eingeatmet wirkt es giftig und es ist deshalb Vorsicht beim Gebrauche desselben zu empfehlen. Es löst sich sehr leicht in Wasser. Diese Lösung, die Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure greift, ebenso wie das Gas, Glas, Porzellan, viele Metalle usw. an und muß deshalb in Guttapercha-, Platin- oder Bleigefäßen aufbewahrt werden. Fluorwasserstoff dient zum Glasätzen, wobei er sowohl als Gas als auch in verschiedener Verdünnung in wässeriger Lösung und als Salz benutzt wird; er wurde ferner zum Abziehen der Gelatineschicht von Negativen auf Trockenplatten empfohlen[3]). Man legt die Negative in Formalin oder 20prozentige basische Chromalaunlösung und läßt entsprechend lange einwirken. Dann bringt man sie in stark verdünnte Flußsäurelösung und überträgt die abgeschwommene Haut auf Glas, Zelluloid u. dgl.

Fluor ist das einzige Element, von dem man bis jetzt keine Sauerstoffverbindung kennt.

1) Chem.-Zentralbl. 1903, II, S. 788.
2) Ebenda, 1899, I, S. 657.
3) Phot. News 1889.

Die Halogene verbinden sich untereinander zu wenig konstanten Verbindungen, von denen das Jodmonochlorid JCl eine rotbraune Flüssigkeit darstellt, welche in der Kälte zu Kristallen erstarrt. Das Trichlorid JCl_3 kristallisiert in langen gelben Nadeln. Von Brom und Jod ist nur die Verbindung BrJ bekannt, von Brom und Fluor deren mehrere, von welchen BrF_5 sogar in Dampfform beständig ist.

Chlor, Brom und Jod bilden mit dem Fluor eine Gruppe von Elementen, welche in vieler Beziehung nahe Verwandtschaft verraten und sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Sie werden, da ihre Wasserstoffverbindungen die Rolle von Säuren spielen und mit Metallen Salze zu bilden vermögen, Halogene (Salzbildner) genannt.

Die Halogene sind kräftige Oxydationsmittel. Diese Wirkung äußert sich besonders unter dem Einflusse des Lichtes stark.

Die Lichtreaktion nimmt je nach dem Halogen einen verschiedenartigen Verlauf.

Die Halogene und deren Salze zersetzen sich wechselseitig in nachfolgender Weise:

Chlor zersetzt: Metallbromide unter Freiwerden von Brom,
„ „ Metalljodide „ „ „ Jod,
Brom zersetzt: Metalljodide „ „ „ Jod,
„ „ Metallchloride nicht,
Jod zersetzt weder Metallchloride noch Bromide,
Chlorwasserstoff zersetzt: Bromkalium rasch unter Freiwerden von Bromwasserstoff,
„ „ Jodkalium rasch unter Freiwerden von Jodwasserstoff,
„ „ Bromsilber und Jodsilber, sehr schwierig (erst bei 700° C).

Chlor, Brom und Jod verhalten sich, wenn sie an Alkalien gebunden in wässeriger Lösung vorhanden sind, verschieden gegen Ammoniumpersulfat, das Jod wird in der Kälte ausgeschieden, Brom erst bei 70—80° C, Chlor nicht. Auf dieses Verhalten gründet sich eine Methode zur Trennung dieser Halogene voneinander[1]).

Schwefel.

Symb. = S. Atomgewicht 32,07 (32).

Der Schwefel findet sich in der Natur in freiem Zustande häufig in der Nähe von Vulkanen und wird in Europa, namentlich in Sizilien, in großen Mengen gewonnen (römischer Schwefel). Er findet sich ferner an Metalle gebunden und in einer großen Zahl wichtiger Erze (Kiese, Blenden, Glanze). Im Handel kommt der Schwefel in Form von Stangenschwefel und als feines Pulver (Schwefelblumen) vor. Der erstere wird durch Schmelzen und Gießen des geschmolzenen Schwefels in Holzformen, der letztere dadurch erzeugt, daß man den Schwefel verdampft und den Dampf in

1) Phot. Mitt. 1896, S. 48.

Kammern leitet, an deren Wänden sich der Schwefel in Form eines feinen Pulvers (Schwefelblumen) niederschlägt. Der Schwefel ist gelb gefärbt, spröde und schmilzt bei 114,5° C zu einer dünnflüssigen Masse; auf höhere Temperatur erhitzt, wird er dickflüssiger, bis er die größte Zähigkeit bei 250° C erreicht. Darüber hinaus erhitzt, wird er dünnflüssiger, siedet bei 448,4° C, wobei er sich in einen braunen Dampf verwandelt. Schwefel existiert in verschiedenen allotropen Zuständen. Wenn man Schwefeldampf in Wasser leitet, so erhält man eine weiche und knetbare Masse, welche keinerlei Kristallformen zeigt, während geschmolzener Schwefel beim Abkühlen in Nadeln kristallisiert und aus Lösungen sich abscheidender Schwefel Oktaeder mit rhombischer Basis bildet. Der knetbare Schwefel wird beim Liegen an der Luft kristallinisch und verliert seine Knetbarkeit.

Wird Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff erhitzt, so verbrennt er (im letzteren Falle mit großer Helligkeit), zu Schwefeldioxyd. Das Licht des im Sauerstoffgase verbrennenden Schwefels ist außerordentlich reich an blauen, indigoblauen, violetten und ultravioletten Strahlen und daher sehr aktinisch. Schwefel ist in Wasser unlöslich. — Der kristallisierte Schwefel löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl usw., während der amorphe Schwefel, wie er auch durch Zersetzung von Schwefelmetallen mit Säuren als „Schwefelmilch“ erhalten wird, von diesen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine fast gesättigte Lösung von schwefeliger Säure entsteht neben anderen Modifikationen kolloider Schwefel. Aus der Lösung kann er durch Säuren, Salze, Alkohol abgeschieden werden, abfiltriert und getrocknet bildet er dann ein weißgraues amorphes Pulver, das sich in Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit löst.

Nach Lumière und Seyewetz[1]) wirkt kolloider Schwefel tonend auf Bromsilberbilder nach der Gleichung $S + Ag_2 + H_2O = Ag_2O + H_2S$ und $H_2S + Ag_2O = Ag_2S + H_2O$. Die Genannten verwenden als Tonbad eine Lösung, welche durch Versetzen einer dextrinhaltigen Fixiernatronlösung mit Salzsäure erhalten wird, wobei sich kolloider Schwefel bildet.

Schwefel, welcher bei 130° geschmolzen wurde und bei dieser Temperatur dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, verändert sich in der Weise, daß er sich an der Oberfläche mit, in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel, bedeckt.

Eine konzentrierte Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenem Glasrohre dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, scheidet unlöslichen Schwefel ab. Das austretende Licht enthält keine Strahlen über G hinaus (Lallemand[2]), Berthelot[3])).

Fester Schwefel wird nicht verändert. Schwefeldämpfe können zum Uebertragen von Kupferstichen auf Kupfer dienen, da der

1) Bull. Soc. Franç., 1912, Bd. 58, S. 60, 375.
2) Fortschr. d. Phys. 1870, S. 400.
3) Compt. rend. 70, S. 941.

Schwefeldampf nur an den Schwärzen haftet und beim nachherigen Anpressen des Stiches an die betreffende Kupferplatte eine scharfe haltbare Kopie auf dieser hervorbringt (Eder).

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff zu verschiedenen Oxyden, unter denen das Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd die Anhydride der schwefligen und Schwefelsäure darstellen. Außer diesen Säuren und der Ueberschwefelsäure existieren noch folgende Oxysäuren des Schwefels, deren Oxyde bzw. Anhydride man nicht kennt.

Thioschwefelsäure . .	$H_2S_2O_3$	Trithionsäure . .	$H_2S_3O_6$
Unterschweflige (hydroschweflige) Säure .	$H_2S_2O_4$	Tetrathionsäure . .	$H_2S_4O_6$
Dithionsäure . . .	$H_2S_2O_6$	Pentathionsäure . .	$H_2S_5O_6$

Diese Säuren sind in freiem Zustande sehr unbeständig, viele ihrer Salze sind dagegen wohldefinierte Körper; sowohl einige dieser letzteren als auch der Säuren spielen bei Fixierungsprozessen und bei der Tonung von Kopien in sogenannten Tonfixierbädern eine Rolle.

Schwefeldioxyd, SO_2, Mol.-Gew. 64, auch gemeinhin schweflige Säure genannt, ist ein farbloses erstickend riechendes Gas, welches sich bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoffgase bildet. Es kann dargestellt werden durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit Schwefelsäure:

$$2\,H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Das Gas bleicht manche organische Farbstoffe. Es ist in Wasser löslich, 1 Teil Wasser von 10^0 löst 51,38 Volumteile des Gases. Die wässerige Lösung enthält schweflige Säure, H_2SO_3, welche sich an der Luft, besonders unter Einwirkung der violetten Lichtstrahlen, in Schwefelsäure umsetzt. Bei Luftabschluß (im luftleeren Raum) belichtet, erfolgt eine Spaltung in Schwefel und Schwefelsäure (Chastaing).

Die schweflige Säure wirkt, indem sie vielen Körpern Sauerstoff entzieht, als kräftiges Reduktionsmittel, wobei Schwefelsäure gebildet wird. Einige Salze der schwefligen Säure (Sulfite) finden Verwendung bei Herstellung von Entwicklern. Noch kräftiger reduzierend als schweflige Säure wirkt die unterschweflige Säure, (hydroschweflige Säure) $H_2S_2O_4$, welche durch Behandeln einer Lösung von schwefliger Säure mit Zink (Zinkstaub oder Zinkpulver) entsteht. Die wässerige Lösung dieser Säure, bzw. deren Alkalisalze entwickelten das latente Bild auf Bromsilberdelatine (Eder[1])). Das Kalisalz wirkt besonders kräftig bei Jodsilbergelatine (Lüppo-Cramer[2])).

Schwefeltrioxyd (Schwefelsäureanhydrid), SO_3, Mol.-Gew. 80, kristallisiert in farblosen Prismen, dieselben schmelzen bei 15^0 und sieden bei 46^0 C; es zieht mit großer Begierde Wasser aus der Luft an, mit dem es sich zu Schwefelsäure vereinigt.

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4.$$

1) Handb. d. Phot. III, 5. Aufl. (1903), S. 456.
2) Phot. Korresp. 1908, S. 405.

Die Schwefelsäure, H_2SO_4, Mol.-Gew. 98, ist die wichtigste anorganische Säure und wird in der Industrie in großen Mengen verwendet. Schwefelsäure bildet sich, wenn ein (feuchtes) Gemenge von $SO_2 + O$ dem ultravioletten Lichte (Quarzquecksilberdampflampe) ausgesetzt wird[1]), wenn Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Salpetersäure aufeinander einwirken (Bleikammerprozeß), ferner, wenn ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (bzw. Luft) über auf entsprechende Temperatur gebrachtes feinst verteiltes Platin geleitet und das entstandene Schwefeltrioxyd mit Wasser zusammengebracht wird (Kontaktverfahren), endlich, wenn man Eisensulfat bei Luftabschluß erhitzt, in welch letzterem Falle eine Lösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure erhalten wird, welche im Handel den Namen Nordhäuseröl (von Nordhausen in Deutschland, wo es zuerst hergestellt wurde), Vitriolöl, Oleum oder rauchende Schwefelsäure führt, während die mit Hilfe des Bleikammerprozesses gewonnene Schwefelsäure englische Schwefelsäure heißt.

Die englische Schwefelsäure wird im großen aus Schwefeldioxyd, welches man entweder durch Verbrennen von Schwefel in geeigneten Oefen oder Rösten von Schwefelkies gewinnt und in die Bleikammern leitet, wo es mit Luft, Wasserdampf und Salpetersäure in Berührung kommt, dargestellt. Man erhält auf diese Weise eine verdünnte Säure (Kammersäure), welche in Bleipfannen (Blei wird von verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen) und zuletzt in Platinretorten eingedampft wird, bis sie die Dichte 1,84 = 66° Bé. zeigt. Diese Handelssäure ist noch nicht völlig wasserfrei und gewöhnlich durch einen Gehalt von Blei, Oxyden des Stickstoffs und häufig etwas Arsen (aus den Kiesen) verunreinigt. Zur Herstellung reiner Säure wird Schwefel verwendet; die erhaltene 66 grädige Säure wird destilliert und das bei 328° übergehende Destillat für sich aufgefangen. Man erhält eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit von der Dichte 1,854 bei 0°, welche 98,5 % Schwefelsäure enthält und in den Laboratorien verwendet wird. Beim Kontaktverfahren werden die Röstgase bzw. die durch Verbrennen von S erhaltenen schwefligsauren Gase bei entsprechender Temperatur über „Platinasbest“ geleitet, wobei nach der Gleichung

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$$

die Bildung von Schwefeltrioxyd erfolgt, das von wasserhaltiger Schwefelsäure absorbiert wird, wobei es nach der Gleichung

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

Schwefelsäure bildet.

Die Schwefelsäure zieht aus der Luft Wasserdämpfe an und wird deshalb als Trockenmittel benutzt. Mit Wasser zusammengebracht, tritt starke Erhitzung ein; man darf deshalb beim Verdünnen von Schwefelsäure niemals das Wasser in die Säure, sondern soll stets die Säure in kleinen Portionen in das Wasser unter Umrühren gießen.

---

1) Coehn und Becker, Zeitschr. f. physik. Chem. 1909, Bd. 70, S. 85.

Dichte der Schwefelsäure bei + 15°. (Nach Kolb.)

Grade Baumé	Dichte	100 Gewichtsteile enthalten Prozent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gewichtsteile enthalten Prozent H_2SO_4	Grade Baumé	Dichte	100 Gewichtsteile enthalten Prozent H_2SO_4
0	1,000	0.9	23	1,190	25,8	46	1,468	56,9
1	1,007	1,9	24	1,200	27,1	47	1,483	58,3
2	1,014	2,8	25	1,210	28,4	48	1,498	59,6
3	1,022	3,8	26	1,220	29,6	49	1,514	61,0
4	1,029	4,8	27	1,231	31,0	50	1,530	62,5
5	1,036	5,8	28	1,241	32,2	51	1,540	64,0
6	1,044	6,8	29	1,252	33,4	52	1,563	65,5
7	1 052	7,8	30	1,263	34,7	53	1,580	67,0
8	1,060	8,8	31	1,274	36,0	54	1,597	68,6
9	1,067	9,8	32	1,285	37,4	55	1,615	70,0
10	1,075	10,8	33	1,297	38,8	56	1,634	71,6
11	1,083	11,9	34	1,308	40,2	57	1,652	73,2
12	1,091	13,0	35	1,320	41,6	58	1,672	74,7
13	1,100	14,1	36	1,332	43,0	59	1,691	76,4
14	1,108	15,2	37	1,345	44,4	60	1,711	78,1
15	1,116	16,2	38	1,357	45,5	61	1,732	79.0
16	1,125	17,3	39	1,370	46,9	62	1,753	81,7
17	1,134	18,5	40	1,383	48.3	63	1,774	84,1
18	1,142	19,6	41	1,397	49,8	64	1,796	86,5
19	1,152	20,8	42	1,410	51,2	65	1,819	89,7
20	1,162	22,2	43	1,424	52,8	66	1,842	100,0
21	1,171	23,3	44	1,438	54,0			
22	1,180	24,5	45	1,453	55,4			

Konzentrierte Schwefelsäure entzieht organischen Stoffen (Papier, Holz u. dgl.) die Elemente des Wassers und verkohlt sie. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, welche mit Metallen, von denen sie zahlreiche auflöst, Salze, „Sulfate" bildet. Mit einwertigen Metallen sind zwei Reihen von solchen Salzen möglich, je nachdem entweder ein oder beide Wasserstoffatome durch das betreffende Metall ersetzt werden. Die ersteren Salze haben saure Eigenschaften und werden Bisulfate genannt. Die Schwefelsäure ist eine starke Säure und scheidet die meisten Säuren aus ihren Salzen, indem sie an deren Stelle tritt, weshalb man dieselbe zur Abscheidung anderer Säuren häufig benutzt, z. B.

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = 2\,HNO_3 + K_2SO_4.$$

Mit Bariumsalzlösungen gibt Schwefelsäure sowohl in freiem als auch gebundenem Zustande einen weißen unlöslichen Niederschlag von Bariumsulfat (Nachweis der Schwefelsäure).

In der Photographie wird die Schwefelsäure häufig benutzt; sie wird beispielsweise bei der Herstellung von Pyrogallolentwicklern der Pyrogallollösung zum Zwecke des Neutralisierens des Natriumsulfites zugesetzt. Im Oxalatentwickler hat sie die Aufgabe, die Bildung basischer Oxyde in der Eisensulfatlösung zu vermeiden. Sie dient ferner als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodium-

verfahren, zur Entwicklung des eingeschwärzten Bildes in der Negrographie, zum Fixieren der Bilder in natürlichen Farben nach Kopp, an Stelle der Phosphorsäure in Platintonbädern für Mattpapiere usw.

In Kollodiumemulsionen wirkt Schwefelsäure schleierwidrig. Eder[1]) empfiehlt zur Ausscheidung des Halogensilbers aus verdorbenen Gelatineemulsionen, diese mit verdünnter Schwefelsäure zu kochen.

Ueberschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, Mol.-Gew. 194, bildet sich bei Elektrolyse wasserhaltiger Schwefelsäure und ist in freiem Zustande in wässeriger Lösung ziemlich beständig. Die Salze der Ueberschwefelsäure (Persulfate) sind wasserlöslich und zumeist beständig. Das Ammonsalz $(NH_4)_2S_2O_8$ wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure (D. 1,3) erhalten und kann ebenso wie die Säure als Oxydationsmittel verwendet werden. Das seinerzeit von der Chemischen Fabrik auf Aktien in Berlin hergestellte Zerstörungsmittel für Fixiernatron, „Antion", war Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$, und wurde von H. W. Vogel zur Zerstörung von Fixiernatron empfohlen. Das Ammonsalz, welches leichter im großen herzustellen und auch löslicher in Wasser ist als das Kalisalz, kann ebenfalls zu gleichem Zwecke verwendet werden, es dient aber hauptsächlich als Abschwächer für Silberbilder.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, Mol.-Gew. 114. Das Natriumsalz dieser Säure (Natriumthiosulfat) entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel kocht. Dieses Salz wird in der Photographie als Fixiermittel verwendet und ist sehr beständig. Versucht man es dagegen, die Thioschwefelsäure aus diesem oder einem anderen ihrer Salze durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur Lösung derselben auszuscheiden, so trübt sich die klare Flüssigkeit und es entweicht Schwefeldioxyd. Die Thioschwefelsäure zersetzt sich im Moment des Freiwerdens in Wasser, Schwefeldioxyd und Schwefel:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + S + SO_2.$$

Ist das Salz jedoch im Ueberschusse, so geht die Zersetzung keineswegs so glatt vor sich, sondern es werden dann z. B. bei Verwendung von Salzsäure und Natriumthiosulfat schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Wasser und Natriumsulfat gebildet. Die Thioschwefelsäure spielt bei Fixierungs- und Tonungsprozessen eine sehr bedeutende Rolle (Schwefeltonung). Die Thioschwefelsäure soll bei den Tonungsverfahren mit kolloidem Schwefel die Tonung herbeiführen (Lüppo-Cramer[2])).

An die Thioschwefelsäure schließt sich eine Anzahl von Säuren an, welche zwei oder mehr Atome Schwefel im Molekül enthalten. Von diesen Säuren bzw. Salzen derselben sind folgende bekannt:

1) Handb. d. Phot., III, 5. Aufl. (1903), S. 804.
2) Phot. Ind. 1913, S. 902.

Dithionsäure . . $H_2S_2O_6 - <^{SO_2OH}_{SO_2OH'}$

Trithionsäure . . $H_2S_3O_6 - S <^{SO_2OH}_{SO_2OH'}$

Tetrathionsäure . $H_2S_4O_6 - S_2 <^{SO_2OH}_{SO_2OH'}$

Pentathionsäure . $H_2S_5O_6 - S_3 <^{SO_2OH}_{SO_2OH}$

Die Konstitution dieser Säuren läßt sich durch die Annahme, daß dieselben zwei einwertige Gruppen SO_2OH, in welchen eine Affinität nicht gesättigt ist, enthalten, erklären. Wir nennen die Gruppe SO_2OH, Sulfogruppe. Diese Sulfogruppe ist auch in organischen Säuren enthalten.

Obige vier Säuren pflegt man unter dem Namen „Polythionsäuren" zusammenzufassen.

Die Polythionsäuren sind äußerst unbeständige Körper, welche sich beim Freiwerden mehr oder weniger rasch in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel zersetzen.

Die Dithionsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt. Ihr Kaliumsalz wurde als reduzierender Zusatz zu Platintonbädern empfohlen (Milbauer[1]).

Die Trithionsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, ihr Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriumsulfit und Natriumthiosulfat. — Die Tetrathionsäure entsteht durch Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,JNa + S_2 <^{SO_2ONa}_{SO_2ONa}$$

Auf diesem Prozesse beruht die Anwendung von Natriumthiosulfat in der Maßanalyse zur quantitativen Bestimmung von Jod (Jodometrie) und die von H. W. Vogel in Vorschlag gebrachte Verwendung von Jodstärkekleister zum Aufkleben von Silberkopien, wodurch dem Vergilben derselben durch die Gegenwart von Spuren von Natriumthiosulfat vorgebeugt werden soll, indem dieses in tetrathionsaures Natron umgewandelt wird.

Die Pentathionsäure entsteht bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure. Sie soll nach Lumière und Seyewetz bei der Schwefeltonung von Silberauskopierpapieren eine Rolle spielen. Eine Lösung von Bleikarbonat in wässeriger Pentathionsäure wirkt tonend auf solche Kopien.

Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff (Wasserstoffsulfid), H_2S, Mol.-Gew. 34. Die Elemente Schwefel und Wasserstoff verbinden sich direkt, wenn Wasserstoff durch kochenden Schwefel geleitet wird. In der Natur findet sich der Schwefelwasserstoff häufig in Wasser

1) Phot. Korr. 52, 137 (1915).

gelöst (Schwefelquellen), er entsteht auch durch Fäulnis schwefelhaltiger organischer Stoffe, z. B. der Eier, deren Geruch diesem Gase zuzuschreiben ist. Man stellt Schwefelwasserstoff durch Zersetzung von Schwefeleisen mit Säuren dar:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S,$$

er bildet ein farbloses Gas von unangenehmem Geruche, welches sich in Wasser löst (3—4 Teile in 1 Teil Wasser). Die Lösung „Schwefelwasserstoffwasser" wird, da sie gewisse Metalle aus ihren Lösungen in Form von Schwefelmetallen (Sulfiden) fällt, in der analytischen Chemie angewendet, z. B.:

$$2\,AgNO_3 + H_2S = Ag_2S + 2\,HNO_3.$$

Dabei tritt das betreffende Metall im Ausmaße seiner Wertigkeit an Stelle der Wasserstoffatome im Schwefelwasserstoff. Beim Stehen an der Luft und im Lichte zersetzt sich das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von Schwefel, die Oxydation geht im roten Licht am raschesten vor sich (Chastaing a. a. O.).

Schwefelwasserstoff wirkt in vielen Fällen als kräftiges Reduktionsmittel, z. B. Eisenoxydsalze werden zu Oxydulsalzen reduziert:

$$\underset{\text{Ferrisulfat}}{Fe_2(SO_4)_3} + H_2S = 2\,\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + H_2SO_4 + S.$$

Die Elemente der Chlorgruppe, Chlor, Brom und Jod zersetzen Schwefelwasserstoff unter Bildung der betreffenden Haloidsäuren:

$$H_2S + 2\,Br = 2\,HBr + S.$$

Die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffes, mit Metallen Sulfide zu bilden, macht dieses Gas, welches überall dort, wo organische schwefelhaltige Körper faulen, auftritt, gefährlich für silberhaltige photographische Präparate. Photographische Trockenplatten und Kopierpapiere sind vor der Einwirkung von Schwefelwasserstoff sorgfältig zu schützen, da dieselben sonst leicht verderben würden.

Der Nachweis von Schwefelwasserstoff kann leicht mittels eines mit Bleiazetatlösung getränkten Streifens Filterpapier erbracht werden, indem sich ein solches Papier durch Bildung von Bleisulfid braun färbt.

Wasserstoffpersulfid. Der Schwefel verbindet sich mit Wasserstoff noch zu Wasserstoffpersulfid, welches sehr unbeständig ist und leicht in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt.

Schwefelkohlenstoff CS_2 (Mol.-Gew. 76) entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohle geleitet wird. Farblose, fast wasserhelle Flüssigkeit, welche das Licht sehr stark bricht und deshalb zur Füllung von Flüssigkeitsprismen verwendet wird[1]). Im reinen Zustand riecht der Schwefelkohlenstoff ätherisch, während das gewöhnliche Handelsprodukt nach faulen Rettichen riecht und gelblich gefärbt ist. Der Schwefelkohlenstoff hat bei 0^0 C eine Dichte von 1,292 und siedet bei 46^0. Der Schwefelkohlenstoff ist in Wasser unlöslich, er mischt sich mit Alkohol, Aether und Benzol

1) Solche Prismen absorbieren die ultravioletten Strahlen des Spektrums.

in jedem Verhältnis und löst Harze, Kautschuk, Fette, Schwefel, Kampfer, Phosphor und Jod leicht auf. Schwefelkohlenstoff wirkt eingeatmet giftig.

Schwefelkohlenstoff ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Diese Flamme hat im ultravioletten Teil des Spektrums große Lichtintensität. Wird Schwefelkohlenstoffdampf mit Stickoxydgas gemischt, so erhält man ein Gasgemenge, welches mit sehr aktinischer blauer Flamme verbrennt. Diese Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffes wurde zur Konstruktion von Lampen für photographische Zwecke verwendet (Lampe von Sell, von Delachanal und Mermet[1]). Diese Lampen werden aber heute, wo man mit Magnesiumpulver viel einfacher arbeitet, nicht mehr verwendet. Der Schwefelkohlenstoff ist lichtempfindlich; er färbt sich im Lichte unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages von Kohlenstoffmonosulfid (Sidot) oder Kohlenstoffsesquisulfid (Löw) gelb.

Chlor verbindet sich mit Schwefel zu den Verbindungen S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4, von denen die erste, Schwefelmonochlorid (Chlorschwefel) S_2Cl_2, zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphaltes (Valenta) und zum Vulkanisieren des Kautschuks benutzt wird.

Selen.

Symb. = Se. Atomgewicht 79,2 (79).

Findet sich in kleinen Mengen in verschiedenen Mineralien (Kiesen). Es ist dem Schwefel in sehr vielen Beziehungen sehr ähnlich und existiert wie Schwefel in verschiedenen allotropen Formen. Das amorphe Selen, welches durch Reduktion von seleniger Säure mittels Schwefeldioxyd erhalten wird, stellt ein rotbraunes Pulver dar, dessen spezifisches Gewicht 4,8 beträgt. Es ist in Schwefelkohlenstoff löslich und kristallisiert aus dieser Lösung in dunkelroten Kristallen.

Das rote Selen besitzt die Eigenschaft, auf Kupferplatten aufgetragen, bei Belichtung unter einem Negativ ein Bild zu geben, wobei das Kupfer angegriffen wird.

Ferner kennt man eine metallische Modifikation, welche erhalten wird, wenn man amorphes Selen auf etwa 80—130° C erhitzt, wobei sich plötzlich die Temperatur steigert, oder wenn man geschmolzenes Selen auf 200° C abkühlt und längere Zeit bei dieser Temperatur erhält. In diesem metallischen Zustande ist Selen unlöslich in CS_2 und leitet die Elektrizität, und zwar wird die Leitfähigkeit stark von der Intensität der Belichtung beeinflußt. (Selenzelle, Verwendung in der Phototelegraphie usw.)

Selen löst sich in wässerigen Lösungen von Alkalisulfiden. Diese Lösungen wirken tonend auf Brom- oder Chlorbromsilberentwicklungsbilder.

---

1) Eders Handb. d. Phot., Bd. 1, Teil 3 (1912), S. 510.

Zur Durchführung der Tonung wird das zu tonende Silberbild mit einer Lösung aus 100 g Schwefelnatrium, 10 g Selen und 500 ccm Wasser bestehend, überstrichen oder in der entsprechend verdünnten Lösung gebadet. Es tritt rasch Tonung ein, und das Bild nimmt eine purpurbraune Färbung an, wobei sich die Weißen orangegelblich färben. Diese letztere Färbung verschwindet, wenn man das getonte Bild in verdünnte Sulfitlauge (1:10) legt, worauf gewaschen wird.

Selendioxyd SeO_2, Mol.-Gew. 111, entsteht beim Verbrennen von Selen an der Luft, lange weiße Nadeln, sublimiert bei 310° C. Selendioxyd löst sich in Wasser, wobei selenige Säure H_2SeO_3 (Mol.-Gew. 129), welche in farblosen Prismen kristallisiert, entsteht. Brom oder Chlor oxydieren die selenige Säure in wässeriger Lösung zu Selensäure H_2SeO_4, Mol.-Gew. 145, Kristalle, Schmelzpunkt 58° C.

Kocht man Selen mit einer wässerigen Lösung von Natrium- oder Kaliumsulfit, so erhält man die entsprechenden Salze der Selenosulfosäure (H_2SeSO_3), welche Salze zur Tonung von Silberbildern Verwendung finden (D. R. P. Nr. 280679).

Selenige Säure in wässeriger Lösung, welche mit Salzsäure versetzt wurde, wirkt tonend auf die Bromsilberbilder (D. R.-P. Nr. 283205).

Lösungen von Natriumselenit oder -selenat in Fixiernatronlösung, welche Natriumsulfit enthalten, tonen Silberbilder auf Entwicklungspapieren (Senoltonbad). Ein solches Bad besteht z. B. aus Natriumselenit 10 g, Fixiernatron 100 g, Natriumsulfit, kristallisiert, 30 g in 1 Liter Wasser.

Zur Herstellung von Selenbildern (Selenotypie) kann die leichte Reduzierbarkeit der selenigen Säure zu Selen durch Ferrooxalat dienen, indem man, mit einem Gemenge von Ferrioxalat- und seleniger Säurelösung präpariertes Papier unter einem Negativ belichtet, wobei das Ferrisalz an den vom Licht getroffenen Stellen zu Ferrosalz reduziert wird, welches auf die selenige Säure reduzierend einwirkt. W. Szigetis[1]).

Ein selten vorkommendes Element, welches bezüglich seines chemischen Verhaltens dem Schwefel und Selen sich sehr nähert, ist das **Tellur.** Symb. = Te, Atomgewicht 127,5. Auch bei Tellur wird das Leitungsvermögen durch Belichtung vergrößert; Tellurchlorid auf Papier wird im Licht verändert, so daß Ferrizyankalium ein blaues Bild hervorruft. Th. Baker[2]).

Eine Lösung von Tellur in Königswasser, welche stark mit Wasser verdünnt wurde, wirkt tonend auf Bromsilberbilder. Sowohl Tellur, in Schwefelalkalien gelöst, als auch die tellurige Säure wirken tonend auf Bromsilberbilder (D. R.-P. Nr. 271041 und 271161). Tellurig- bzw. tellursaures Natrium, in Fixiernatronlösung, welche Natriumsulfit enthält, gelöst, tont Celloidin- und Aristo-

1) Phot. Korresp. 1903, S. 452.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1902, S. 468, bzw. Brit. Journ. of Phot. 1901, S. 428.

papierbilder unter gleichzeitiger Fixage in Photographietönen, wie solche mit Goldboraxtonbädern bei Albuminpapierkopien erzielt werden. Spitzer[1]).

Sauerstoff und die Gruppe des Schwefels zeigen in mancher Beziehung Aehnlichkeit in der Konstruktion, im Verhalten usw. ihrer Verbindungen (Wasser—Schwefelwasserstoff, Oxyde—Sulfide, Hydroxyde—Hydrosulfide). Sauerstoff tritt immer zweiwertig, Schwefel, Selen und Tellur treten zwei-, vier- und sechswertig auf ($\overset{II}{H_2}S$, $\overset{IV}{SO_2}$, $\overset{VI}{SO_3}$[2]).

Silizium.

Symb. = Si. Atomgewicht 28,3 (28).

Ist eines der am häufigsten vorkommenden Elemente, obwohl es nicht im freien Zustande, sondern stets an Sauerstoff gebunden sich findet. Das reine Silizium stellt entweder ein braunes Pulver dar oder bildet stahlgraue, metallisch glänzende, sehr harte und spröde Kristalle.

Siliziumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid SiO_2, Mol.-Gew. 60,3, ist die wichtigste Verbindung des Siliziums, welche sich in der Natur vorfindet. Es bildet im kristallisierten, reinen Zustande den Bergkristall. Amethyst, Quarz, Achat, Jaspis, Calcedon, Feuerstein usw. bestehen der Hauptmasse nach ebenfalls aus Siliziumdioxyd.

Der Bergkristall zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen und durch seine hohe Durchlässigkeit für die ultravioletten Strahlen aus, welche von weißem Glase selbst in dünnen Schichten schon zum großen Teile verschluckt werden. Es wird deshalb zur Herstellung von Prismen, Platten und Linsen, welche zu spektroskopischen Untersuchungen im Ultraviolett dienen sollen, verwendet. (Quarzspektralapparate.) Kristallisiertes Siliziumdioxyd hat das spezifische Gewicht 2,6 und ist schwer schmelzbar (Knallgasgebläse). Durch Schmelzen von Bergkristallabfällen und sonstiger reiner Kieselsäure erhält man glasartige Massen (Quarzglas), welche einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizienten haben, säurebeständig sind, deshalb zur Herstellung chemischer Gerätschaften, ferner wegen ihrer Durchlässigkeit für Ultraviolett zu verschiedenen optischen Zwecken und für die Körper der Quarzquecksilberdampflampen verwendet werden.

Die Kieselerde bildet den Hauptbestandteil des unter dem Namen Tripel zum Polieren und Reinigen von Glas- und Metallplatten verwendeten feinen Pulvers und des Kieselgur, welches aus den Kieselpanzern verschiedener Diatomeen besteht, wie selbe auch den Hauptbestandteil des als Poliermittel benutzten Polierschiefers ausmachen.

Ein Zusatz von Kieselgur zu Bromsilbergelatineemulsion bewirkt das Entstehen matter Schichten. Bei Blitzpulver wirkt ein solcher Zusatz rauchvermindernd (York Schwartz[3]).

---

1) Phot. Korresp. 1916, S. 301.

2) Man bezeichnet die Wertigkeit durch die über dem Symbol angebrachte betreffende römische Ziffer.

3) D. R.-P. Nr. 101528.

Die Salze der (Meta-) Kieselsäure H_2SiO_3, Mol.-Gew. 78,3 und der Kieselsäuren überhaupt als deren Anhydrid das Siliziumdioxyd betrachtet werden kann, heißen Silikate und sind in der Natur sehr häufig. Glas ist ein Gemenge verschiedener künstlich erzeugter Silikate. Durch Schmelzen von Kieselerde mit der vierfachen Menge von Soda erhält man eine glasige Masse, welche in Wasser löslich ist (Wasserglas). Dieselbe zersetzt sich beim Behandeln mit Salzsäure unter Ausscheidung von Kieselsäure in gallertartigem Zustande, während ein Teil der Kieselsäure gelöst bleibt. Die Lösung enthält außer dieser (Ortho-) Kieselsäure H_4SiO_4 noch Salzsäure und Chlornatrium. Man kann diese Kieselsäurelösung rein erhalten, wenn man sie in ein Gefäß, dessen Boden ein Stück Pergamentpapier bildet, bringt und dasselbe in ein größeres Gefäß mit Wasser hängt. Die Salzsäure sowie die kristallisierbare Substanz, das Chlornatrium, gehen durch die Pergamentscheidewand, und es bleibt nach einiger Zeit eine reine Kieselsäurelösung übrig[1]). Man nennt diesen Vorgang Dialyse. Mit Hilfe der Dialyse lassen sich amorphe gallertartige Körper, wie Gummi, Leim usw. von kristallisierbaren trennen. Wir bezeichnen die Stoffe, welche bei der Dialyse die Membrane nicht passieren, als Kolloide.

Aus einer wie angegeben bereiteten „kolloiden Lösung“ von Kieselsäure wird die Kieselsäure durch Zusatz von Soda oder anderer Salze wieder in gelatinöser Form niedergeschlagen; auch beim Eindampfen koaguliert sie.

Amorphe gelatinöse Niederschläge, wie sie die Kieselsäure liefert, sind auch bei anderen Verbindungen bekannt. Man bezeichnet sie als „Gele“, die kolloide Auflösung der betreffenden Verbindung als „Sol“, wenn Wasser als lösende Flüssigkeit zugegen war, als „Hydrosol“.

Der kolloide Zustand muß als sehr feine Verteilung einer Substanz in einer anderen angesehen werden; er wird heute als eine allgemeine Eigenschaft der Materie betrachtet.

Man kann Kolloide außer durch Dialyse (siehe oben) durch Zusammenbringen von gewissen Stoffen (Leim, Agar-Agar, Stärke u. dgl.) mit Wasser darstellen; hierbei tritt keine eigentliche Lösung, sondern nur eine Quellung ein. Ferner bilden sich in vielen Fällen, wenn Ionen ferngehalten werden, an Stelle von Niederschlägen Kolloide; z. B. gibt $As_2O_4 + H_2O + 3\,H_2S$ kolloides As_2O_3. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von kolloiden Lösungen ist die Metallzerstäubung in Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom. In einzelnen Fällen gelingt es, durch Bestrahlung eines Metalles, z. B. Silber, in Wasser oder Alkohol mit ultraviolettem Licht kolloide Lösungen zu erhalten.

Man kann die Kolloide in zwei Gruppen bringen, reversible und irreversible. Bei den ersteren (Leim, Agar-Agar, Eiweiß, Stärke) ist der Prozeß der Sol- und Gelbildung reversibel. Man kann einem reversiblen Kolloide oft größere Mengen kristalloider Salze zufügen, ohne daß Gelbildung eintritt; anders ist dies bei den irreversiblen Kolloiden, zu denen die kolloiden Metalle, Sulfide, Hydroxyde usw. gehören.

1) E. Schloemann und K. Schaum stellten Versuche zur Bereitung einer von organischen Bindemitteln freien Emulsion mit Kieselsäurelösungen an. Phot. Korresp. 1906, S. 466.

Die Erkenntnis, daß man es bei dem kolloiden Zustand mit einer sehr feinen Verteilung des Stoffes zu tun habe, war die Anleitung zur Einführung einer anderen Nomenklatur. Der kolloidverteilte Stoff wird jetzt meist als „disperse Phase“ bezeichnet, verteilt im „Dispersionsmittel“. Weiter spricht man anstatt von Kolloiden von Dispersoiden und Emulsoiden.

Gefällte gallertartige Kieselsäure besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, gewisse basische Farbstoffe zu binden, wenn man sie mit den Lösungen derselben zusammenbringt. Man benutzt diese Eigenschaft der Kieselsäure zur Herstellung von Druckfarben.

Das Silizium verbindet sich mit vier Atomen Wasserstoff zu Siliziumwasserstoff SiH_4, ferner mit Chlor zu Siliziumchlorid $SiCl_4$ und mit Fluor. Die letztere Verbindung, das Siliziumfluorid SiF_4, Mol.-Gew. 104,4, entsteht, wenn man Flußsäure auf Siliziumdioxyd oder Silikate einwirken läßt:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O.$$

Das Siliziumfluorid ist ein farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, auf dessen Entstehen bei dem obigen Prozeß das Aetzen des Glases mit Fluorwasserstoffsäure beruht. Leitet man das Gas in Wasser, so bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6, und gallertartige Kieselsäure wird abgeschieden. Die Kieselfluorwasserstoffsäure wird als Reagens im Laboratorium des Chemikers verwendet.

Bor.

Symb. = B. Atomgewicht 11,0.

Findet sich in der Natur als Borsäure, als Borax (Natriumborat) sowie als Bestandteil einiger Mineralien. Das aus dem geschmolzenen Aluminium kristallisierende Bor ist fast so hart wie der Diamant (Bordiamanten). Die wichtigste Verbindung des Bors, die Borsäure, wird u. a. durch Kondensation der Borsäure führenden, in vulkanischen Gegenden aus dem Boden entweichenden Wasserdämpfe und Eindampfen der Lösung kristallisiert erhalten. Die Borsäure H_3BO_3, Mol.-Gew. 62, bildet schuppenförmige, sich fettig anfühlende Kristalle, welche sich in kaltem Wasser schwer, leichter in heißem lösen. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grüner Flamme. Borsäurelösungen bräunen Curcumapapier (Papier, welches mit einer Curcumafarbstofflösung getränkt und dann getrocknet wurde) und röten Lackmuspapier schwach.

Borsäure verwandelt sich beim Erhitzen erst in Metaborsäure HBO_2, dann in Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ und endlich in eine glasige Masse von Bortrioxyd B_2O_3, indem sie Wasser abgibt.

Die Borsäure wird zuweilen als Zusatz zu Tonfixierbädern für Emulsionskopierpapiere verwendet, wo das Zustandekommen gewisser Töne ihre Gegenwart fordert. In Blitzpulvern verhindert bzw. verringert sie die Rauchbildung[1]). Als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodiumverfahren für Negative und bei Herstellung von

1) D. R.-P. Nr. 101528.

positiven Glasbildern wurde sie früher benutzt, da sie denselben einen weichen Ton und gute Modulation verleiht.

Nach Namias[1]) ist die Borsäure ein Mittel, um Ueberexpositionen zu korrigieren. Er empfiehlt eine 10prozentige Bromkaliumlösung, welche mit Borsäure gesättigt wurde, zu verwenden. Andererseits empfiehlt der Genannte, dem Fixierbade bis zur Sättigung Borsäure zuzusetzen, und rühmt diesem Fixierbade nach, daß es sehr lange klar bleibt.

Die Salze der Borsäure (Borate) werden häufig in der Photographie bei Herstellung von Tonbädern verwendet; einige derselben dienen als Flußmittel in der Keramik, da sie leicht schmelzbar sind und das Schmelzen anderer Körper fördern. Boratgläser werden zur Herstellung von optischen Linsen und Röntgenlampen verwendet.

Die Verbindungen des Bors mit Wasserstoff BH_3, mit Chlor BCl_3 und Fluor BF_3 haben keine technische Verwendung.

Phosphor.

Symb. = P. Atomgewicht 31,04 (31).

Bildet einen Bestandteil mancher Mineralien (Apatit), der menschlichen und tierischen Knochen, mancher Pflanzensamen usw. Der Phosphor wird aus den gebrannten Knochen (Kalziumphosphat) dargestellt durch Behandeln derselben mit Schwefelsäure, Verdampfen der erhaltenen klaren Lösung von saurem Kalziumphosphat zur Sirupdicke, Mischen mit Kohlenpulver und Erhitzen der getrockneten Masse in Tonretorten, wobei der Phosphor überdestilliert und unter Wasser aufgefangen wird. Der Phosphor gelangt in Form von Stangen in den Handel. Er ist wachsgelb, läßt sich schneiden, raucht an der Luft und entzündet sich, weshalb er unter Wasser aufbewahrt werden muß. Sein spezifisches Gewicht ist 1,83, er schmilzt bei 44^0 C und siedet bei 278^0 C.

Wird er bei Ausschluß der Luft längere Zeit auf 240^0 C erhitzt, so verwandelt er sich in eine rote Masse, den sogenannten roten Phosphor oder amorphen Phosphor, welcher sich vom gelben Phosphor in seinen Eigenschaften usw. wesentlich unterscheidet. Derselbe ist nicht giftig und löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff wie der gelbe Phosphor; er braucht, da er sich an der Luft erst bei 240^0 C entzündet, auch nicht unter Wasser aufbewahrt zu werden. Sein spezifisches Gewicht ist 2,16. Der amorphe Phosphor ist eine allotropische Modifikation des gewöhnlichen Phosphors.

Der gelbe Phosphor ist leicht entzündlich und verbrennt mit hellem, sehr aktinischem Licht. Er wird im Sonnenlicht rot. Diese Reaktion tritt nicht allein ein, wenn er, unter Wasser aufbewahrt, dem Licht ausgesetzt wird, sondern auch unter Alkohol, Aether, bei Ausschluß der Luft im Vakuum, in Wasserstoff oder Stickstoff, unter fetten und ätherischen Oelen, selbst im zerstreuten Licht. Sie tritt auch ein bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und selbst bei Tempe-

1) Das Atelier d. Phot. 1905, S. 104.

raturen von -14^0 C, Der Phosphor wird dabei nur molekular verändert; er verwandelt sich in roten, amorphen Phosphor. Diese Umwandlung von gelbem in roten Phosphor findet auch statt, wenn eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff dem Licht ausgesetzt wird. Wirksam sind hierbei die stärker brechbaren Strahlen von A bis ins Ultraviolett, welche absorbiert werden (Lallemand[1]); die Reaktion ist eine exotherme.

Der rote Phosphor findet in der Photographie Verwendung bei Herstellung gewisser Blitzpulver und von Zeitlichtpatronen. Mit Kaliumchlorat vermengt, bildet er ein gegen Schlag und Reibung sehr empfindliches explosives Pulver, Zündmasse der Zündplättchen (Amorce). Sowohl der gelbe als auch der rote Phosphor finden in der Zündholzfabrikation Verwendung.

Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff.

Oxyde:	Säuren:
Phosphorsuboxyd P_2O	Unterphosphorige Säure H_3PO_2
Phosphortrioxyd P_2O_3	Phosphorige Säure H_3PO_3
Phosphortetroxyd P_2O_4	Unterphosphorsäure H_2PO_3
Phosphorpentoxyd P_2O_5	Phosphorsäure H_3PO_4.

Unterphosphorige Säure H_3PO_2, Mol.-Gew. 66, ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, welche sich leicht in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt: $2\,H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4$. Sie ist ebenso wie ihre Salze, die Hypophosphite, ein starkes Reduktionsmittel, welches selbst Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und zu Schwefel reduziert und aus vielen Metallsalzlösungen die Metalle abscheidet. Eine in der Wärme gemischte Lösung von Eisenvitriol mit Natriumhypophosphit entwickelt das latente Bild auf Bromsilbergelatinetrockenplatten (Carey Lea[2]).

Phosphorige Säure H_3PO_3, Mol.-Gew. 82, entsteht bei der langsamen Oxydation von Phosphor an der Luft bei Gegenwart von Wasser. Farblose Kristallmasse, welche sehr hygroskopisch ist und sich beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt, während sie an der Luft Sauerstoff aufnimmt und in Phosphorsäure übergeht. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel. Die Salze „Phosphite" sind beständiger und wurden als Zusätze zum Negativkollodium (Beschleuniger) empfohlen (Sahler).

Phosphorpentoxyd P_2O_5, Mol.-Gew. 142. Phosphorsäuren. Beim Verbrennen von Phosphor in Sauerstoff oder an der Luft bildet sich ein weißer Rauch, der, wenn der Versuch unter einer Glasglocke angestellt wird, sich als zartes weißes Pulver zu Boden schlägt. Dieses Pulver, das Phosphorpentoxyd P_2O_5, ist außerordentlich hygroskopisch; es zerfließt an der Luft sehr rasch, indem es sich mit der Feuchtigkeit derselben zu Orthophosphorsäure H_3PO_4, Mol.-Gew. 98, vereinigt. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn

1) Fortschr. d. Phys. 1870, S. 400.
2) Eders Handb. d. Phot. 1903, Bd. III, 5. Aufl., S. 456.

amorpher Phosphor mit Salpetersäure erhitzt wird. Die Phosphorsäure bildet farblose hygroskopische Kristalle, sie kommt gewöhnlich gelöst als „sirupdicke Phosphorsäure“ oder als Lösung vom spezifischen Gewicht 1,120 in den Handel, auf diese letztere Phosphorsäurelösung beziehen sich die photographischen Vorschriften [1]).

Die Phosphorsäure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, die Lösungen reagieren und schmecken stark sauer. Dieselben finden Verwendung zur Herstellung von Platintonbädern. Zusätze von Phosphorsäure zu Albuminlösungen machen diese dünnflüssiger. Die Anwesenheit von Phosphorsäure im Pyrogallolentwickler beeinflußt die Farbe des Bildes (schönes Braun). Im Anilindruck dient Phosphorsäure als Zusatz zur Präparation. Wegen ihrer schwachen und gleichmäßig ätzenden Wirkung wird die Phosphorsäure als Aetzmittel in der Photolithographie verwendet.

Wird sirupdicke Phosphorsäure erhitzt, so gibt sie Wasser ab und verwandelt sich in Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$, Mol.-Gew. 178. Verdampft man eine Lösung von Phosphorsäure und glüht den Rückstand, so bleibt eine glasartige Masse zurück: Metaphosphorsäure (glasige Phosphorsäure) HPO_3, Mol.-Gew. 80.

Die normale Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, bildet also drei Reihen Salze (Phosphate), je nachdem ein, zwei oder drei Wasserstoffatome durch ein Metall ersetzt werden, z. B.:

primäres (zweifachsaures) Natriumphosphat NaH_2PO_4,
sekundäres (einfachsaures) „ Na_2HPO_4,
tertiäres (neutrales) „ Na_3PO_4;

man kann aber auch die drei Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzen, z. B.: $HNa(NH_4)PO_4 + 4\,H_2O$ (Phosphorsalz).

Die Pyrophosphorsäure ist vierbasisch:

$$O{<}\begin{matrix}PO(OH)_2\\PO(OH)_2\end{matrix}$$

und gibt, obschon sie selbst nicht sehr beständig ist, doch beständige Salze. Die Metaphosphorsäure ist eine einbasische Säure, deren Salze sehr beständig sind. Aus den Silbersalzen der drei Säuren lassen sich diese durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung abscheiden. Die Salze der normalen Phosphorsäure finden Anwendung in der Photographie (Tonungsprozesse).

Phosphor und Wasserstoff.

Der Phosphorwasserstoff (Phosphin) PH_3, Mol.-Gew. 34, bildet sich, wenn Phosphor mit Kalilauge erhitzt wird. Das entweichende, unangenehm riechende Gas entzündet sich, wenn es mit Luft in Berührung kommt. Diese Entzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases rührt von einem geringen Gehalt desselben an flüssigem Phosphorwasserstoff P_2H_4 her. Diese Verbindung stellt in reinem Zustande eine farblose, an der Luft sich selbst entzündende Flüssigkeit dar, welche vom Licht zersetzt wird, indem sie

1) Eine Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,12 enthält 20 % H_3PO_4. (Offizinelle Phosphorsäure.)

in festen Phosphorwasserstoff (P_2H_6) und in gasförmigen PH_3 zerfällt. Dies ist auch die Ursache, weshalb das beim Erhitzen von Phosphor mit Kalilauge entstehende Gas im Sonnenlichte die Eigenschaft, wenn es mit Luft in Berührung kommt, sich zu entzünden, verliert. Der aus dem flüssigen Phosphorwasserstoff entstehende feste Phosphorwasserstoff entzündet sich erst bei 160° C (Thénard). Der selbstentzündliche, gasförmige Phosphorwasserstoff sowie der flüssige P_2H_4 scheiden im Licht den festen gelben, nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff ab (Leverrier[1]).

Phosphor verbindet sich mit den Elementen der Chlorgruppe, mit Ausnahme des Fluors, wenn dieselben damit in geeigneter Weise in Berührung gebracht werden. Man erhält auf diese Weise das Phosphortrichlorid PCl_3, -bromid PBr_3 und -jodid PJ_3; bei Ueberschuß von Chlor bzw. Brom oder Jod entstehen die entsprechenden Pentahalogenverbindungen: PCl_5, PBr_5 und PJ_5. Diese Körper zersetzen sich, mit Wasser zusammengebracht, mehr oder weniger leicht, indem die entsprechende Wasserstoffverbindung des Halogens entsteht und „phosphorige Säure“ gebildet wird. Beim Erhitzen von PCl_5 mit P_2O_5 entsteht Phosphoroxychlorid $POCl_3$; dieser Körper bildet sich auch unter der Einwirkung des Lichtes auf Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Sauerstoff (Besson[2]). Die Phosphorfluorverbindungen PF_3 und PF_5 werden mittels Doppelzersetzung gewonnen. Auch mit Schwefel vereinigt sich der Phosphor direkt und bildet u. a. die Verbindungen: P_4S_3, P_2S_4 und P_2S_5 (Sesqui-, Di- und Pentasulfid). Lösungen eines Gemisches von Schwefel und Phosphorsesquisulfid in Schwefelkohlenstoff geben, dem Sonnenlicht ausgesetzt, ein Gemisch von P_2S_4 und P_8S_{11} (E. Dervin[3]).

Arsen.

Symb. = As. Atomgewicht 74,96 (75).

Kommt in der Natur sowohl frei (Scherbkobalt) als an Metalle gebunden vor. Es zeigt in seinen Reaktionen ein dem Phosphor sehr ähnliches Verhalten, während es physikalisch bezüglich Glanz, Dichte usw. den Metallen näherzustehen scheint. Das reine Arsen bildet hellgraue, metallischglänzende Kristalle, welche bei dunkler Rotglut sich verflüchtigen, ohne zu schmelzen. Außer dieser gewöhnlichen Form des Arsens existiert eine allotrope Modifikation, das gelbe Arsen, welches sich durch seine Farbe, reguläre Form und Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff vom gewöhnlichen schwarzen Arsen unterscheidet. Das gelbe Arsen ist lichtempfindlich. Bei Gegenwart von Luft erhitzt, verbrennt Arsen unter Bildung eines weißen, knoblauchartig riechenden Rauches zu Arsentrioxyd. Dieser Körper kommt als weißes Pulver (Hüttenrauch, Giftmehl) oder in zum Teil

1) Dammers Handb. d. anorg. Chemie 1894, Bd. II/1, S. 99.
2) Compt. rend. 1895, **126**, S. 125.
3) Chem. Zentralbl. 1904, Bd. I, S. 784.

opaken, zum Teil glasigen Stücken (weißer Arsenik, glasiger Arsenik) in den Handel, löst sich schwer in Wasser, leichter in Säuren.

Das Arsentrioxyd As_2O_3, Mol.-Gew. 198, ist das Anhydrid der hypothetischen arsenigen Säure (H_3AsO_3), welche nur gebunden an Metalle in ihren Salzen (Arsenite) bekannt ist. Die Alkaliarsenite sind kräftige Reduktionsmittel und gehen deshalb leicht in arsensaure Salze (Arsenate) über. Aus den Lösungen dieser letzteren Salze läßt sich die Arsensäure H_3AsO_4, Mol.-Gew. 142, leicht durch stärkere Säuren abscheiden und kann in Form von Kristallen erhalten werden. Die arsenige Säure und die Arsensäure sind sehr giftige Körper. Eine Lösung von Arsentrioxyd wurde als Zusatz zum Eisenentwickler statt Essigsäure empfohlen. Lösungen von Arsensäure, welche Kaliumbichromat und Zitronensäure enthalten, bewirken bei Gaslichtpapierbildern eine Brauntonung (F. Kropf[1]).

Mit Wasserstoff verbindet sich das Arsen zu Arsenwasserstoff AsH_3, welcher Körper durch Einwirkung von Wasserstoff im status nascens auf Arsentrioxyd oder Arsen erhalten wird. Farbloses, nach Knoblauch riechendes, äußerst giftiges Gas, welches bei Rotglut in Arsen und Wasserstoff zerfällt (Bildung eines Arsenspiegels in den erhitzten Glasröhren, durch welche Arsenwasserstoff geleitet wird).

Mit Chlor, Brom und Jod bildet das Arsen direkt Verbindungen von der Formel As (Cl, Br oder J)$_3$. Arsentrifluorid AsF_3 wird durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Schwefelsäure und Flußspat erhalten.

Mit Schwefel existieren zwei Verbindungen, welche in der Natur als Mineralien: Auripigment und Realgar vorkommen. Das erstere entspricht dem Arsentrisulfid As_2S_3, das letztere dem Arsensulfid As_2S_2 und besteht aus dunkelroten Kristallen.

Das gelbe, natürlich vorkommende Arsentrisulfid wurde früher ebenso wie das künstliche Produkt gemahlen als Operment für die Zwecke der Farbenfabrikation verwendet.

Was das Verhalten des Arsens und seiner Verbindungen gegen Licht anbelangt, so wird die Umwandlung der gelben Modifikation des Arsens in die schwarze durch die Einwirkung des Lichtes sehr beschleunigt[2]); metallisches Arsen in verdünnter Kalilauge erleidet im Dunkeln bei Luftzutritt eine Oxydation = 1,00, im violetten Licht = 0,93—1,00, im roten = 1,04—1,20, im grünen = 1,00. Auch arsenige Säure oxydiert im roten Licht rascher und im violetten langsamer als bei Lichtabschluß (Chastaing[3])). Ein Glasgefäß mit Arsenwasserstoff, dem Sonnenlicht ausgesetzt, überzieht sich in wenigen Tagen mit einer schwarzen Schicht von metallischem Arsen (Vogel[4])).

1) Phot. Rundschau 1913, 50. Jahrg., S. 97.

2) Stock und Siebert, Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft 1904, Bd. 37, S. 4577. Ueber die Lichtempfindlichkeit des gelben Arsens siehe auch Erdmann und Unruh, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1902, Bd. 32, S. 437.

3) Ann. Chem. Phys. 1877, S. 145.

4) Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 6, S. 347.

Die Metalle.

Physikalisches und chemisches Verhalten.

Man bezeichnet die Metalle auch als basenbildende Elemente, das sind solche, welche den basischen Sauerstoff der Säuren zu ersetzen vermögen, obwohl die Trennung der Elemente in säurebildende und basenbildende ebensowenig eine vollkommen scharfe ist, als jene in Nichtmetalle und Metalle. Mit Ausnahme des Quecksilbers sind alle Metalle feste Körper, welche einen eigentümlichen Glanz besitzen, die Wärme und Elektrizität besser leiten als die Nichtmetalle und in ihren Eigenschaften weit mehr Uebereinstimmung untereinander zeigen, als dies bei den Nichtmetallen der Fall ist.

Die Metalle sind nur in sehr dünnen Schichten für das Licht durchlässig, während sie sonst undurchsichtig sind. Manche Metalle, z. B. Silber, erleiden im Licht eine molekulare Veränderung, so geben versilberte Glas- oder Kupferplatten im Sonnenlicht unter einer Matrize ein mit Hg-Dämpfen oder physikalischem Entwickler (Eisenvitriol-Silbernitratlösung) entwickelbares Bild (Waterhouse[1]). Metallglanz zeigen sie nur in kompakten Massen, während sie denselben, wenn sie als pulverige Niederschläge aus Lösungen ausgeschieden werden, nicht besitzen und auch ihre Farbe in diesem Falle eine wesentlich andere ist (Silberbilder sind grau bis schwarz, desgleichen Platindrucke). Das spezifische Gewicht ist sehr verschieden. Die leichtesten Metalle haben ein solches kleiner als 1,00, während die schwersten, z. B. Iridium und Osmium, ein spezifisches Gewicht über 22,00 aufweisen. Man nennt die Metalle bis zu dem spezifischen Gewicht 5,00 leichte, jene mit einer Dichte über 5,00 schwere Metalle.

Bei dem Erhitzen gehen die Metalle in den flüssigen Zustand über, sie schmelzen. Der Schmelzpunkt derselben ist sehr stark differierend, so schmilzt z. B. Natrium bei 95,6° C, während Iridium erst bei über 2000° C flüssig wird. Alle, selbst die schwerst schmelzbaren Metalle können im Flammenbogen des elektrischen Bogenlichtes oder durch den überschlagenden Funken eines kräftigen Induktoriums zur Verflüchtigung gebracht werden. Die meisten sind dehnbar und lassen sich zu dünnen Platten hämmern oder zu Draht ziehen. Manche zeigen ein außerordentlich gleichmäßiges Gefüge und große Zähigkeit, wie z. B. Kupfer, Messing, Stahl, und eignen sich deshalb vorzüglich zur Herstellung von Druckplatten.

---

1) Brit. Journ. of Phot. 1899, S. 645.

Nur wenige Metalle finden sich in der Natur im freien Zustande, und gerade diese (die edlen Metalle) sind es, welche in verhältnismäßig geringer Menge auftreten und für die Zwecke der Photographie von hohem Werte sind, wie z. B. das Silber, Gold, Platin u. a.; die letztgenannten Edelmetalle werden gewöhnlich durch Waschprozesse, bei denen von den verschieden hohen spezifischen Gewichten derselben und jenen der sie führenden Gesteine zur Trennung Gebrauch gemacht wird, oder durch Ausziehen mit Lösungsmitteln (Quecksilber) gewonnen. Die meisten Metalle finden sich nicht in gediegenem Zustande, sondern als Verbindungen (Oxyde, Karbonate, Sulfide . . . .), und man nennt jene Verbindungen, aus denen die Metalle hüttenmännisch hergestellt werden, Erze.

Die Metalle vereinigen sich, wenn sie in geschmolzenem Zustande miteinander in Berührung kommen, unter Umständen zu sogenannten „Legierungen", welche die physikalisch charakteristischen Eigenschaften der Metalle zeigen. Diese können im allgemeinen nicht als chemische Verbindungen angesehen werden, sie sind vielmehr als „feste Lösungen" von einem Metalle in einem anderen zu betrachten. Wenn die Metalle, welche legiert werden sollen, im Verhältnis ihrer Atomgewichte zur Anwendung gelangen, erhält man häufig kristallinische Massen. Die Legierungen vieler Metalle sind für die Technik sehr wertvoll, wie z. B. Bronze, Messing, Packfong, Argentan u. a., indem diese Legierungen die technisch wertvollen physikalischen Eigenschaften mehrerer Metalle in sich vereinigen. So ist beispielsweise das Zink ein Metall, das in der Drucktechnik zur Herstellung von Klischees Verwendung findet. Man ersetzte dieses Metall in Amerika durch das härtere Kupfer, welches infolge seiner Widerstandsfähigkeit weit mehr Abdrücke zu machen gestattet. Neuerzeit wählte man auch eine Legierung der beiden Metalle, das Messing, für diesen Zweck, da dasselbe bei größerer Härte als das Kupfer dessen Zähigkeit sowie eine gute Aetzfähigkeit besitzt und billiger ist. Das Letternmaterial ist eine Legierung von Blei und Antimon, ersteres Metall wäre zu weich und letzteres zu brüchig und spröde zur Herstellung von Lettern, während die Legierung aus beiden alle Eigenschaften besitzt, welche sie zur Herstellung von Drucklettern in vorzüglicher Weise befähigt.

Eine Eigentümlichkeit der Legierungen ist es, daß dieselben häufig einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisen, als es derjenige des am leichtesten schmelzbaren Metalles ist, welches zur Herstellung der betreffenden Legierung verwendet wurde. Eine Legierung aus 15 Teilen Wismut, 4 Teilen Zinn und 3 Teilen Kadmium schmilzt bei 65^0 C. Der Schmelzpunkt des Zinns liegt aber bei 232^0 C, derjenige der beiden anderen Metalle höher. Von dieser Eigenschaft der Legierungen macht man in der Technik vielfach Gebrauch, z. B. bedient man sich in der Stereotypie (zum Abgießen der Druckformen) einer Legierung von Blei, Antimon und Zink, welche bei ziemlicher Härte und Widerstandsfähigkeit einen verhältnismäßig niederen Schmelzpunkt zeigt.

Sauerstoff wirkt sehr verschieden energisch auf die Metalle ein. Manche vereinigen sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere erst bei sehr hohen Temperaturen, wieder andere gar nicht direkt.

Man nennt die Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff Metalloxyde und kann dieselben in drei Klassen einteilen:

1. Basenbildende Oxyde. Man kann sich dieselben als Wasser denken, in welchem der Wasserstoff durch ein Metall ersetzt wurde, z. B.:

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} \qquad \underset{\text{Kaliumoxyd}}{K_2O} \qquad \underset{\text{Natriumoxyd}}{Na_2O}$$

Enthält die Sauerstoffverbindung außer dem Metall noch Wasserstoff, so nennt man solche Körper Hydroxyde.

$$\underset{\text{Wasser}}{H_2O} \qquad \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{NaHO} \qquad \underset{\text{Kaliumhydroyd}}{KHO}$$

ein mehrwertiges Element ersetzt natürlich mehrere Wasserstoffatome und das Hydroxyd leitet sich von zwei und mehr Atomen Wasser ab, je nach der Wertigkeit des betreffenden Elementes, z. B. $\overset{II}{Ca}(OH)_2$, $\overset{III}{Al_2}(OH)_6$.

Viele basenbildende Oxyde verbinden sich direkt mit Wasser zu Hydroxyden:

$$\underset{\text{Kalziumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Kalziumhydroxyd}}{Ca(OH)_2}.$$

Einige von diesen sind gegen Hitze ziemlich beständig, andere geben Wasser schon bei Temperaturen unter 100° C ab, wie das Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$. Die wichtigste Eigenschaft der basischen Oxyde und Hydroxyde ist die, mit Säuren unter Wasserbildung Salze zu geben, indem der Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt wird (siehe S. 17).

2. Superoxyde oder Peroxyde. Dieselben enthalten mehr Sauerstoff als die basischen Oxyde, entsprechen also, wenn wir den obigen Vergleich festhalten wollen, dem Wasserstoffsuperoxyd, in welchem der Wasserstoff durch das betreffende Metall ersetzt wurde, z. B.:

$$\underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; \underset{\text{Bariumsuperoxyd}}{BaO_2}.$$

3. Säurebildende Oxyde — Metallsäuren. Manche Metalle bilden gleich den Nichtmetallen mit Sauerstoff und Wasserstoff Säuren. Einige dieser Säuren geben Wasser ab und bilden Oxyde, welche gewissermaßen Anhydride dieser Säuren darstellen. Manche Metallsäuren sind im freien Zustande beständig, andere dagegen kennt man nur als Salze, da sie beim Freiwerden sofort in Wasser und das betreffende Oxyd zerlegt werden.

Elektrolytische Dissoziation, Ionentheorie.

Trockenes Steinsalz leitet die Elektrizität in ebenso geringem Maße als reines, destilliertes Wasser, andererseits bildet aber die Lösung des Steinsalzes in Wasser einen Elektrolyten, daher erscheint

es als erwiesen, daß beim Auflösen von Steinsalz in Wasser eine wesentliche Veränderung des ersteren vor sich gegangen sein muß. Die gleiche Beobachtung kann man mit allen Salzen, wie auch mit Säuren und Basen machen; im wasserfreien Zustande sind sie Nichtleiter, in wässeriger Lösung Elektrolyte. Untersucht man die wässerigen Lösungen auf Gefrierpunkterniedrigung, so wird man finden, daß diese größer ist als der Rechnung entspricht. Da nun die Gefrierpunktserniedrigung dem osmotischen Drucke proportional ist, so muß auch dieser größer als der berechnete sein. Bei Gasen ist eine analoge Erscheinung bekannt und wird durch Dissoziation erklärt. Man nimmt bei den erwähnten Lösungen an, daß die gelöste Verbindung eine ganze oder teilweise Spaltung ihrer Moleküle in elektrisch geladene Massenteile, „Ionen", erlitten habe, was u. a. von der Konzentration der Lösung abhängt. Die Spaltung der Moleküle bezeichnet man als elektrolytische Dissoziation oder Ionisation.

Zur Erklärung des in der Flüssigkeit herrschenden höheren osmotischen Druckes muß angenommen werden, daß die Ionen ganz frei bewegliche Teilchen sind, wie wir dies von den Molekülen annehmen. Die Anzahl der sich ergebenden Teilchen wird also durch die Ionen vergrößert. Die elektrolytische Dissoziation führt daher zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den ungespaltenen Molekülen einerseits und den Ionen andererseits. Dieser Zustand läßt sich z. B. für eine einbasische Säure durch:

$$SH \rightleftarrows \overset{-}{S} + \overset{+}{H},$$

wobei $\overset{-}{S}$ den Säurerest (Anion) und $\overset{+}{H}$ das Wasserstoffion (Kation) bezeichnet oder für eine Base durch $BOH \rightleftarrows \overset{-}{B} + \overset{+}{OH}$ ausdrücken [1]).

Die Dissoziation wird zurückgedrängt, wenn ein Stoff mit gleichen Ionen in die Lösung gebracht wird. Der Dissoziationsgrad ist von der Konzentration der Lösung abhängig. Die Dissoziation nimmt mit steigender Verdünnung zu, mit wachsender Konzentration der Lösung ab, bei unendlicher Verdünnung würde sie eine vollständige sein.

Die Reaktionen zwischen Säuren, Basen und Salzen in wässeriger Lösung sind fast stets Reaktionen zwischen ihren Ionen.

Es wird daher ein und dasselbe Element sich in verschiedenen Verbindungen unter Umständen verschieden verhalten, z. B. ist $NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$, da das $NaCl \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl}$ ist,

1) Nach der Elektronentheorie sind die Atome nicht die letzten Bestandteile der Materie, sondern es sind von ihnen Teilchen abspaltbar, welche etwa noch 2000 mal kleiner als ein H-Atom sind. Diese Teilchen, welche sehr starke negative elektrische Ladungen mit sich führen, werden Elektronen genannt.

Die Anionen bestehen nach dieser Lehre aus Atomen und ein oder mehreren Elektronen. Die Kationen bilden sich durch Verlust eines oder mehrerer Elektronen aus den Atomen.

dagegen ist $NaClO_3 + AgNO_3 = AgClO_3 + NaNO_3$, da das $NaClO_3$ in die Ionen $\overset{+}{Na}$ und $\overset{-}{ClO_3}$ zerfällt.

Hydrolyse.

Man bezeichnet die Zersetzungen, welche unter dem Einfluß der Ionen des Wassers erfolgen, als „Hydrolyse“. So wird z. B. Ferrichlorid in ein lösliches basisches Salz und in freie Säure gespalten:

$$Fe\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + HOH \rightleftarrows Fe\begin{matrix}OH\\Cl\\Cl\end{matrix} + HCl;$$

es können aber auch andere basische Salze entstehen. Eine konzentrierte salzsaure Lösung von $SbCl_3$ gibt mit Wasser eine Fällung von Antimonoxychlorid:

$$Sb\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O \rightleftarrows Sb\begin{matrix}Cl\\=O\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Viele Salze von schwachen Säuren werden durch Wasser so gespalten, daß die Lösung alkalisch reagiert, z. B. die Karbonate der Alkalien, welche in der Kälte nach dem Schema:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

bzw. in die ensprechenden Ionen

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH} + \overset{+}{Na} + \overset{-}{HCO_3}$$

zerfallen. Diese letzteren Reaktionen spielen bei Herstellung von gewissen Goldtonbädern (siehe diese) eine Rolle.

Gewisse hydrolytische Dissoziationen werden durch den Einfluß des Lichtes begünstigt, z. B. die Hydrolyse von Ferrichlorid, welches in wässeriger Lösung im Licht das Oxychlorid $FeCl_3\,6Fe_2O_3 + 9H_2O$ ausscheidet (Roeser[1])). Wässerige Lösungen von Platin-, Gold- sowie von Zinnchlorid erleiden im Lichte eine Hydrolyse (F. Kohlrausch[2])).

Elektrolyse.

Wird ein elektrischer Strom durch die Lösung eines Salzes, einer Base oder einer Säure geschickt, dann werden beispielsweise in einer Lösung von Chlorwasserstoff die negativ geladenen Chlorionen (Anionen) nach der positiven Elektrode (Anode) wandern, bei Berührung mit derselben elektrisch neutral werden und aus der Flüssigkeit entweichen. Andererseits werden die positiv geladenen Wasserstoffionen (Kationen) zu der negativen Elektrode (Kathode) wandern, dort ihre Ladung abgeben und molekular entweichen. An der Elektrolyse beteiligen sich nur die Ionen, die nicht dis-

1) Journ. Pharm. Chem. [6] 1895, Bd. 20, S. 250; durch Chem. Zentralblatt 1895, Bd. 2, S. 858.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie 1900, Bd. 33, S. 257.

soziierten Moleküle nehmen keinen Anteil daran. Je mehr Ionen in der Volumeinheit vorhanden sind, desto besser wird die Lösung den Strom leiten, da nach dem Faradayschen Gesetze gleichwertige Ionen gleiche Elektrizitätsmengen transportieren. Man kann also durch Bestimmung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten den Grad der Dissoziation ermitteln.

Die Salze der Metalle werden bei der Elektrolyse in Metall und das betreffende Halogen oder den Säurerest zerlegt, z. B.:

$$NaCl = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl},$$
$$CuSO_4 = Cu + SO_4.$$

Der Säurerest SO_4 zersetzt sich in Anhydrid und Sauerstoff; das erstere verbindet sich mit Wasser zu Säure:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Die entstehende Schwefelsäure vereinigt sich an der Anode, wenn diese aus demselben Metall, wie das aus der Lösung ausgeschiedene, also in unserem Falle aus Kupfer besteht, mit diesem wieder zu Kupfersulfat, welches von neuem als Elektrolyt dient usw. Der Gehalt der Lösung an dem betreffenden Elektrolyten kann auf diese Weise durch geeignete Wahl der Anode stets konstant erhalten werden (Anwendung in der Galvanostegie).

Die Zerlegung der Metallsalze durch den elektrischen Strom findet Anwendung zur Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen, zum Ueberziehen von Metallgegenständen mit dünneren oder dickeren Schichten anderer Metalle (Galvanostegie), sowie zum Abformen von Metallgegenständen oder leitend gemachten Gegenständen aus anderem Material (Galvanoplastik).

Die Galvanostegie wird in den Reproduktionstechniken benutzt, um Metalldruckplatten mit sehr dünnen harten Schichten anderer Metalle, welche widerstandsfähiger gegen die Abnutzung beim Druck, sowie gegen Oxydation sind als jenes Metall, aus dem die Druckplatte selbst hergestellt wurde, zu überziehen, während die Galvanoplastik zur direkten Erzeugung von Druckplatten Verwendung findet.

I. Anwendung der Galvanostegie in der Reproduktionstechnik und im Buchdruck.

Verstählen von Druckplatten wird meist bei Tiefdruckplatten (Kupferstich, Radierung, Heliogravüre) angewendet und hat den Zweck, diese Platten vor zu rascher Abnutzung zu bewahren. Man reinigt zu diesem Zwecke die zu verstählende Platte durch Abbürsten mit fünfprozentiger Kalilauge und Auskochen mit Pottaschelösung, spült dann mit Wasser ab, taucht sie in verdünnte Schwefelsäure und spült abermals ab, worauf sie in dem Verstählungsbad, dessen Anode und Kathode aus Eisenplatten bestehen, an der letzteren mittels geeigneter Vorrichtungen leitend befestigt wird (Volkmer).

Das Verstählungsbad selbst besteht aus einer zehnprozentigen Salmiaklösung, welche vor der eigentlichen Verwendung durch den elektrischen Strom zum Teil zersetzt wurde, wobei der Eisenanode Metall entzogen wird, welches sich mit dem freiwerdenden Chlor zu Eisenchlorür vereinigt, das

im Bade verbleibt, oder man verwendet als Bad eine klare Lösung von 600 g Salmiak, 300 g Eisenammoniakalaun in 10 Liter Wasser, in welcher Flüssigkeit die Verstählung sehr rasch vor sich geht.

Vernickeln der Druckplatten wird häufig bei Zinkklischees für die Zwecke des Buchdruckes angewendet, da durch dasselbe die Widerstandsfähigkeit bedeutend gehoben wird.

Bei kupfernen Druckplatten wird das Vernickeln dann nötig, wenn wie dies beim Farbendruck der Fall sein kann, Druckfarben verwendet werden sollen, welche das Kupfer und auch das Eisen angreifen würden, während Nickel nicht oder nur wenig angegriffen wird. Als Bad verwendet man eine Lösung von Nickelsulfat in Wasser, welche Salmiak enthält (50 $NiSO_4$, 10—15 NH_4Cl und 450 Teile H_2O), auch zitronensaures Nickeloxydul soll sich sehr gut bewähren. Als Anoden dienen Nickelplatten von entsprechender Größe, und sollen dieselben je zur Hälfte aus gewalztem und gegossenem Reinnickel bestehen.

Vermessingen wird bei Stereotypien in Anwendung gebracht; diese werden dadurch weit widerstandsfähiger und gestatten den Druck weit größerer Auflagen mit einem und demselben Gusse.

Man verwendet zum Ueberziehen der Stereotypplatten mit Messing ein Bad aus Ammoniumkarbonat (100), Zyankalium (100), Wasser (800) und benutzt zuerst eine Kupferplatte als Anode, welche, nachdem der Strom einige Zeit gewirkt hat und sich an der Kathode Kupfer abzuscheiden beginnt, durch eine Zinkplatte ersetzt wird, die im Bade verbleibt, bis sich an der Kathode Messing abscheidet. Dann wird als Anode eine Messingplatte eingehängt und an der Kathode das Stereotyp befestigt, worauf man den Strom wiederum einwirken läßt.

Das Verkupfern wird häufig für Zinkklischees angewendet, und zwar für Tiefätzungen auf Zink. Nach Volkmer geschieht es am besten durch Elektrolyse von Kupferzyanür, welches durch Einwirkung von Zyankalium auf Kupfervitriol in wässeriger Lösung erhalten wird:

$$CuSO_4 + 2\,KCN = CuCN + K_2SO_4 + CN.$$

Durch Zufügen von Natriumsulfit und Ammoniak zur Lösung wird das Zyan in Blausäure übergeführt, welche mit dem Ammoniak Zyanammonium gibt:

$$2\,CN + Na_2SO_3 + H_2O = 2\,HCN + Na_2SO_4$$
$$2\,HCN + NH_3 = 2\,NH_4CN.$$

Volkmer schreibt vor: A) Kupfervitriol 140 Teile, Wasser 840 Teile, dann Cyankalium 190—200 Teile, B) Wasser 1000 Teile, etwas Natriumsulfit und Ammoniak; beide Lösungen werden vermischt als Bad verwendet.

II. Anwendung der Galvanoplastik zur Herstellung von Druckplatten.

Man benutzt die Galvanoplastik sowohl zur direkten Herstellung von Druckplatten als auch zum Abformen von bereits vorhandenen Originaldruckplatten (Anfertigung von Galvanos nach Holzschnitten, von Depotplatten für Tiefdruck u. a.).

Die direkte Herstellung von Druckplatten mittels der Galvanoplastik wird sowohl zur Erzeugung von Tiefdruckplatten als auch von Hochdruckplatten (für die Buchdruckpresse) benutzt. Ob man nun mit photomechanischen Mitteln arbeitet oder die Zeichnung durch den Künstler selbst gemacht wird, das Prinzip bleibt dasselbe: man erzeugt eine mit vertiefter Zeichnung versehene Form, welche mit Hilfe von Kupfer- oder Silberbädern galvanoplastisch abgeformt wird. Das „Galvano“ dient als Druckplatte. Bei der Photogalvanographie wird die Form durch das Relief eines Pigmentbildes, das man auf eine versilberte Kupferplatte überträgt, gebildet, dieses wird mit Graphit leitend gemacht und aus einem Kupferbade Kupfer metallisch darauf niedergeschlagen, wodurch eine Platte erhalten wird, welche zum Druck benutzt werden kann. Man erzielt nach diesem Verfahren Tiefdruckplatten, während man mit der Photogalvanotypie durch Abformen eines Gelatinereliefs Hochdruckplatten für die Zwecke des Buchdruckes gewinnt.

Bei den Galvanographie, Stilographie und Glyphographie genannten Verfahren wird das Relief, welches abgeformt werden soll, von der Hand des Künstlers hergestellt, beim Naturselbstdruck werden Pflanzenteile in Bleiplatten gepreßt und diese Platten als Form zur Herstellung der Druckplatten auf galvanoplastischem Wege benutzt.

Zur direkten Herstellung von Druckplatten mittels des elektrischen Stromes kann man auch jene Vorgänge benutzen, welche beim Passieren desselben durch eine Kupfersulfatlösung an der Anode sich abspielen: $CuSO_4 = Cu + SO_4$. Hat man nun als Anode eine Kupferplatte, welche mit einer den Grund deckenden Zeichnung versehen ist, so wird dieselbe an jenen Stellen, wo das Kupfer frei liegt, unter Bildung von Kupfersulfat geätzt werden:

$$SO_4 + Cu = CuSO_4$$

und man erhält eine Druckplatte (Galvanokaustik).

Hat man eine Originaldruckplatte, von welcher mehr Drucke gewonnen werden sollen, als dieselbe aller Wahrscheinlichkeit nach aushält, so fertigt man sich eine Depotplatte durch galvanische Abformung derselben an. Holzschnitte werden in Guttapercha abgeformt und von dieser, vorerst durch Graphitieren leitend gemachten Form, ein „Galvano" hergestellt; dasselbe gilt für andere Typen, auch für Schriftsatz (Elektrotypie).

Die Metalle lassen sich in mehrere Gruppen einteilen, deren einzelne Glieder unter sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens sowie auch ihrer physikalischen Eigenschaften einander nahestehen und eine gewisse Uebereinstimmung zeigen.

1. Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Zäsium, Rubidium, Lithium. Diese Elemente sind einwertig, sie sind sämtlich spezifisch sehr leicht, bei gewöhnlicher Temperatur weich, verflüchtigen sich bei stärkerem Erhitzen, vermögen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen und bilden damit Hydroxyde, welche alkalisch reagieren, starke Basen sind und meist wasserlösliche Salze geben.

2. Erdalkalimetalle: Kalzium, Strontium, Barium. Zweiwertige Elemente, welche sich an der Luft rasch oxydieren, Wasser zersetzen und damit stark basische Hydroxyde bilden, welche sich in Wasser schwerer als die Hydroxyde der Gruppe 1 lösen.

Die Salze sind nur zum Teil wasserlöslich, die Karbonate, Sulfate und Phosphate sind unlöslich oder sehr schwer löslich. Die Oxyde sind weder durch Kohlenstoff, noch durch Wasserstoff bei hoher Temperatur reduzierbar.

3. Zinkgruppe: Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium sind zweiwertige Elemente, bei hohen Temperaturen flüchtig und an der Luft verbrennend; sie zersetzen das Wasser erst bei hoher Temperatur und bilden nur ein Oxyd und ein Sulfid, welche beide in Wasser nicht löslich sind. Von Salzen lösen sich die Sulfate in Wasser; die Phosphate und Karbonate sind unlöslich.

4. Bleigruppe: Blei und Thallium sind schwere Metalle; dieselben bilden basische Oxyde, welche alkalisch reagieren, ihre Sulfide sind in Wasser unlöslich.

5. Gruppe des Kupfers: Kupfer, Silber, Quecksilber sind zweiwertige Elemente, welche das Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht zersetzen, von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure werden sie gelöst. Die Nitrate sind leicht löslich, die Sulfate sind schwerer löslich.

6. Gruppe des Cers: Skandium, Yttrium, Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Terbium, Erbium, Ytterbium zersetzen bei Siedehitze Wasser und bilden in Wasser unlösliche basische Sesquioxyde. Diese Elemente sind durchweg selten vorkommende.

7. Gruppe des Aluminiums: Aluminium, Indium, Gallium zersetzen das Wasser bei höherer Temperatur und bilden basische, in Wasser unlösliche Sesquioxyde.

8. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel zerlegen das Wasser ebenfalls erst bei höherer Temperatur und bilden mehrere Oxyde und Sulfide. Die Monoxyde sind kräftige Basen, die Sesquioxyde verhalten sich wie Peroxyde oder sind schwache Basen.

9. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Diese Elemente bilden Trioxyde, welche Säureanhydride sind und charakteristische Salze geben. Die niederen Oxyde ähneln den basischen Oxyden der Gruppe des Eisens.

10. Zinngruppe: Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium sind vierwertige Elemente, welche sich dem Silizium anschließen und flüchtige Tetrachloride bilden. Die Dioxyde sind schwache Säureanhydride.

11. Antimongruppe: Antimon, Wismut, Vanadium, Tantal, Niob. Diese Metalle bilden analog dem Phosphor und Arsen Pentoxyde, welche Säureanhydride sind, und stellen mit diesen Elementen eine natürliche Gruppe dar.

12. Goldgruppe: Gold, Platin, Rhodium, Ruthenium, Palladium, Iridium, Osmium. Man bezeichnet die letzteren sechs Metalle als Platinmetalle. Die Oxyde der Metalle dieser Gruppe zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff, Gold ist dreiwertig, Platin vierwertig.

Gruppe der Alkalimetalle.

Kalium.

Symb. = K. Atomgewicht 39,10.

Das Kalium ist ein weiches Metall von silberweißer Farbe, welche an der Luft sehr rasch verschwindet. Es hat die Dichte 0,87 und schmilzt bei 62 ° C. Kalium muß ebenso wie die übrigen Metalle dieser Gruppe unter Steinöl aufbewahrt werden.

Mit Wasser verbindet es sich zu Kaliumhydroxyd:

$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,KOH + H_2.$$

Der freiwerdende Wasserstoff entzündet sich und brennt mit violetter Flamme (charakteristische Flammenfärbung der Verbindungen des Kaliums).

Kaliumhydroxyd (Aetzkali, Kali causticum, kaustisches Kali) KOH, Mol.-Gew. 56,1, wird durch Doppelumsetzung der Lösung von Kaliumkarbonat (Pottasche) in Wasser und Kalziumhydroxyd (Aetzkalk) hergestellt:

$$K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH.$$

Man erhält eine farblose, ätzende Flüssigkeit (Kalilauge), welche beim Eindampfen zur Trockene und Schmelzen des Rückstandes Kaliumhydroxyd als weiße, spröde Masse zurückläßt, welche im Handel häufig in Stangenform gegossen vorkommt. Es ist sehr zerfließlich, bläut rotes Lackmuspapier selbst bei starker Verdünnung und besitzt große Neigung, mit Säuren Salze zu bilden. Die Lösung des Kaliumhydroxydes, die Kalilauge, löst Tier- und Pflanzenfette, indem sie fettsaure Salze (Seifen) bildet, und wirkt als starkes Aetzmittel auf die Haut ein; sie fällt aus Metallsalzlösungen die Metalle als Hydroxyde bzw. Oxyde (Silberoxyd).

Aetzkali wird als Entwicklerbestandteil verwendet; solche Entwickler wirken sehr rasch und kräftig. Kalilauge dient zum Ablackieren von Kollodiumnegativen, und zwar verwendet man zu diesem Zwecke am besten eine verdünnte alkoholische Lösung von Aetzkali, z. B. Aetzkali 10 Teile, Wasser 120 Teile und Alkohol 500 Teile (Liesegang[1]).

Aetzkali findet ferner bei Präparation von Lichtdruckplatten und, da es Chromatbilder heftig angreift, als Bestandteil der scharfen Aetze im Lichtdruck Verwendung.

Kaliumnitrat (Kalisalpeter) KNO_3, Mol.-Gew. 101,1, wird aus dem Chilisalpeter ($NaNO_3$) fabrikmäßig dargestellt und entweder in Form eines Kristallmehles (Salpetermehl) oder in großen farblosen Kristallen, welche bei 338° C schmelzen und sich in der Wärme sehr leicht in Wasser lösen (bei 100° C löst 1 Teil Wasser 2,44 Teile Salpeter) in den Handel gebracht. Der Salpeter gibt in der Hitze leicht Sauerstoff ab und wird deshalb zur Herstellung von schwarzem Schießpulver (Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle) Zündschnüren (Lunten) und Salpeterpapier[2]), ferner zu Feuerwerksätzen gebraucht. Das salpeterhaltige „indianische Weißfeuer“ wurde als Lichtquelle für photographische Zwecke empfohlen und angewendet, ist aber heute von den sogenannten „Blitzpulvern“ (Gemenge von Magnesiumpulver mit verschiedenen, Sauerstoff abgebenden Stoffen) völlig verdrängt worden. Ein Gemenge von gleichen Teilen Salpetermehl und Magnesiumpulver liefert ein kurz andauerndes sehr aktinisches Licht (Blitzlicht), welches für photographische Zwecke sehr geeignet ist und vor gewissen anderen Blitzpulvern den Vorteil der Gefahrlosigkeit hat.

Im Kollodiumverfahren dem Entwickler (Eisensulfatentwickler) zugesetzt, veranlaßt das Kaliumnitrat ebenso wie gewisse andere Nitrate die Bildung von Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$, was eine langsamere Reduktion und das Entstehen eines sehr weißen, klaren Silberbildes zur Folge hat. Deshalb wird für Ferrotypien zuweilen ein Zusatz von Salpeter zum Entwickler gemacht. Auch in sehr verdünntem

1) Kollodiumverfahren 1884, S. 106.

2) Ein Gemenge von Kalisalpeter (150) und Kaliumchlorat (15) in Wasser (1000 Teile) gelöst, wird zur Herstellung des Zündpapiers für Blitzpulvermischungen empfohlen. Man bereitet sich ein derartiges Zündpapier, indem man Filtrierpapier in diese Lösung taucht und dann trocknen läßt. Ein 10 cm langer Streifen dieses Zündpapiers brennt 90 Sekunden lang (A. Süß).

Pyroentwickler wirkt es ähnlich, weshalb solche Entwickler dort, wo eine weiße Silberabscheidung erwünscht ist, wie z. B. bei Lippmanns Prozeß der Photochromie, als Zusatz empfohlen wurden. Im Hydrochinonentwickler wirkt es beschleunigend (Lüppo-Cramer[1]).

Dem Silbernitrat in Stangenform wird es öfters als Verfälschungsmittel zugesetzt.

Kaliumnitrit (salpetrigsaures Kalium) KNO_2, Mol.-Gew. 85,1, erhält man durch Erhitzen von Kaliumnitrat für sich oder besser mit Blei. Dieses Salz wird meist in Form von gelblichweißen Stangen in den Handel gebracht. Das Kaliumnitrit ist eine zerfließliche Verbindung, welche in Alkohol nicht löslich ist. Es besitzt die Eigenschaft, freiwerdendes Chlor, Brom oder Jod leicht zu absorbieren. Verbindungen, welche diese Eigenschaft besitzen, wirken sensibilisierend auf lichtempfindliche Chlor-, Brom- oder Jodsilber enthaltende Präparate, und man bezeichnet dieselben als „chemische Sensibilisatoren". Kaliumnitrit wird daher im Kollodiumverfahren als Sensibilisator verwendet; wegen seiner Eigenschaft, Chlor zu absorbieren, dient es bei der Präparation von zur Farbenwiedergabe bestimmten Kopierpapieren und zur Präparation der Rückseite von gesilbertem Albuminpapier, um dasselbe haltbarer zu machen[2]). Der fertigen Bromsilbergelatineemulsion zugesetzt, wirkt es der Solarisation entgegen (Abney[3]).

Kaliumkarbonat (kohlensaures Kalium, Pottasche) K_2CO_3, Mol.-Gew. 138,2, findet sich in der Asche der Landpflanzen (Holzasche) und wird aus derselben dargestellt (Pottasche). Reines Kaliumkarbonat wird auch aus Chlorkalium in analoger Weise, wie dies bei der Herstellung von Soda der Fall ist (siehe diese), gewonnen. Durch Glühen organischer Kaliumsalze erhält man reines Kaliumkarbonat (Kalium carbonicum purum ex sal tartari). Dasselbe stellt ein weißes kristallinisches Pulver dar, welches an feuchter Luft zerfließt, sich leicht in Wasser löst und eine ätzend schmeckende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit gibt, welche Kohlendioxyd absorbiert, wobei das Kaliumkarbonat in Kaliumbikarbonat übergeht:

$$K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2\,KHCO_3,$$

welches in 3—4 Teilen Wasser lösliche, neutral reagierende, farblose Kristalle darstellt.

Eine wässerige Lösung von Kaliumkarbonat reagiert stark alkalisch, welche Reaktion auf Hydrolyse beruht:

$$K_2CO_3 + HOH = KOH + HKCO_3.$$

Kaliumkarbonat wird wegen seiner alkalischen Reaktion zur Herstellung von Entwicklern mit organischen Präparaten benutzt. Es entzieht der Chromatgelatine Chrom und ist deshalb selbst in sehr verdünnter Lösung ein kräftiger Abschwächer für Pigmentbilder.

1) Phot. Korr. 1914, Bd. 51, S. 464.
2) Eders Jahrb. f. Phot. 1888, S. 132.
3) Phot. Mitt. 1879, Bd. 17, S. 304.

Gereinigte Pottasche (Kalium carbonicum depuratum) enthält neben Kaliumkarbonat häufig Kaliumsilikate, Sulfate, Chloride und Feuchtigkeit. Sie wird in konzentrierter Lösung (9 : 11) zum raschen Trocknen von Negativen verwendet, indem sie denselben alles Wasser entzieht, so daß sie nach einigen Minuten Einwirkung und Entfernung des Lösungsüberschusses durch Abwischen kopiert werden können.

Kaliumkarbonat für photographische Zwecke soll sich bei 15—20° C in gleichen Teilen Wasser leicht und farblos lösen; die Lösung darf mit Salpetersäure bis zur sauren Reaktion versetzt auf Zusatz von Silbernitratlösung keinen Niederschlag (Chloride) und desgleichen in der salzsauren Lösung keinen mit Bariumchlorid (Sulfate) geben.

Kaliumbikarbonat (Kalium bicarbonicum, saures kohlensaures Kali $KHCO_3$, Mol.-Gew. 100, wird beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat in großen, ziemlich leicht in Wasser löslichen Kristallen erhalten; die Lösung reagiert neutral.

Kaliumperkarbonat $K_2C_2O_6$, Mol.-Gew. 198,2, wird durch Elektrolyse konzentrierter Pottaschelösungen bei —10 bis —15° C dargestellt. Es bildet ein amorphes, weißes, etwas blaustichiges Pulver, welches an oxydierbare Körper leicht Sauerstoff abgibt, aber erst bei 200—300° C rasch zersetzt wird. In Wasser löst es sich unter Entwicklung von Sauerstoff; beim Erwärmen des Salzes mit Wasser auf 46° erhält man einen regelmäßigen Sauerstoffstrom neben CO_2, welches letztere durch Zusatz von NaOH zurückgehalten werden kann. In verdünnte H_2SO_4 eingetragen, liefert es Wasserstoffsuperoxyd.

Das Kaliumperkarbonat oxydiert Natriumthiosulfat rasch zu Natriumsulfit und schließlich zu Sulfat; es ist daher und da es Silber nicht angreift, ein gutes Mittel zur Zerstörung von Fixiernatronspuren in Silberbildern. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Negative oder Kopien auf Silberkopierpapieren, nachdem sie fixiert und 1—2 Minuten gewaschen wurden, in eine Tasse gebracht und mit Wasser, dem man entsprechende Mengen Perkarbonat zugesetzt hat, übergossen. Sobald die Lösung des Perkarbonats erfolgt ist, wird die Flüssigkeit abgegossen und das Bild gewaschen. Das Kaliumperkarbonat wurde als Fixiernatronzerstörer „Antihypo“ in Pastillenform in den Handel gebracht.

Kaliumchlorid (Chlorkalium) KCl, Mol.-Gew. 74,6, wird aus den sogenannten Abraumsalzen der Steinsalzbergwerke (z. B. in Staßfurt) gewonnen; es ist farblos, kristallisiert in Würfeln, löst sich sehr leicht in Wasser und bildet mit anderen Chloriden leicht Doppelsalze. Kaliumchlorid wird analog dem Chlornatrium zur Darstellung des Karbonats verwendet.

Kaliumbromid (Bromkalium) KBr, Mol.-Gew. 119, wird dargestellt, indem man zu erwärmter Kalilauge Brom fügt; neben Bromkalium entsteht dabei Kaliumbromat $KBrO_3$, welches durch Glühen des mit Kohle vermengten Abdampfrückstandes in Kaliumbromid übergeführt wird.

Das Kaliumbromid ist sehr leicht löslich in Wasser (1 : 1,6 bei 15° C), schwer löslich in Alkohol (1 : 750) und kristallisiert aus seinen Lösungen in Würfelform; Bromkalium führt in wässeriger Lösung Chlorsilber allmählich in Bromsilber über. Das Salz wird im großen dargestellt und findet in der Photographie bei Herstellung von Emulsionen für Trockenplatten (siehe Silberbromid), als Verzögerer bei verschiedenen Entwicklern und als Zusatz zu gewissen Verstärkern für Negative Verwendung.

„Ueber die Wirkung des Bromkaliums als Verzögerer bei verschiedenen Entwicklersubstanzen" schreibt J. M. Eder: Am empfänglichsten für die Wirkung des Bromkaliums, welches allgemein als Verzögerer benutzt wird, ist der Eisenoxalatentwickler und nach demselben der Pyrogallolsodaentwickler. Beim Pyrogallolammoniakentwickler wirkt Bromkalium mehr schleierwidrig als verzögernd. Auch bei dem häufig angewendeten Hydrochinonsodaentwickler kann man die Beobachtung machen, daß Ueberexpositionen sich durch Zusatz von Bromkalium nicht leicht ausgleichen lassen. Hier wirkt ein alter, oft gebrauchter Entwickler besser. Bei den neueren Entwicklern, z. B. bei Eikonogen und noch in höherem Maße bei Metol, wirkt Bromkalium nur sehr schwach als Verzögerer, aber schleierwidrig, weshalb die Händler und Fabrikanten häufig den fertig gemischten Entwicklern, wie sie in den Handel gebracht werden, von Haus aus Bromkalium zusetzen.

Prüfung. Kaliumbromid für die Zwecke der Emulsionsbereitung soll chemisch rein sein. Die Lösung soll neutral reagieren. Eine alkalische Reaktion würde auf einen Gehalt des verwendeten Bromkaliums an Kaliumkarbonat deuten, welches im Bromkalium des Handels oft in nicht unbedeutenden Mengen zu finden ist. Auch Kaliumchlorid findet sich oft als Verunreinigung des käuflichen Kaliumbromides, desgleichen Kaliumbromat, welch letztere Verunreinigung man durch Zusatz von etwas Säure zu der mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff versetzten Bromkaliumlösung leicht erkennen kann. Bei Anwesenheit von Kaliumbromat färbt sich die Flüssigkeit durch freiwerdendes Brom gelblich und beim Schütteln mit dem Schwefelkohlenstoff, welcher das Brom aufnimmt, dieser selbst orangefarben.

Kaliumjodid (Jodkalium) KJ, Mol.-Gew. 166, wird aus Jod dargestellt, indem man dasselbe mit Eisenfeile unter Wasser zusammenreibt und der entstandenen Lösung von Eisenjodürjodid Kaliumkarbonat zufügt. Es entweicht Kohlendioxyd, Eisenoxydul-oxyd wird gefällt und Jodkalium bleibt in der Lösung.

Farblose, würfelförmige Kristalle, welche sich in Wasser sehr leicht (1 : 0,7), in Alkohol ziemlich schwer (1 : 40) lösen. Die wässerige Lösung führt sowohl Chlor- als auch Bromsilber, insbesondere leicht in der Wärme, in Jodsilber über. Jodkalium ist in wässeriger Lösung lichtempfindlich, es scheidet sich Jod ab und die Lösung färbt sich gelblich. Lösungen von Jodkalium, welche Säuren enthalten, werden ebenfalls im Licht unter Jodabscheidung zersetzt (Leeds).

Jodkalium wird in der Photographie ziemlich häufig verwendet. Es dient zur Jodierung von Kollodium im nassen Verfahren, wozu es meist nicht allein, sondern mit anderen Jod- und Bromsalzen benutzt wird. Da es sich verhältnismäßig leicht im Licht zersetzt,

halten sich solche Kollodien nicht allzu lange. Man soll zu Jodierungszwecken nur reines Jodkalium verwenden. Die am häufigsten vorkommende Verunreinigung mit Kaliumkarbonat bewirkt, daß das Kollodium dünnflüssig wird. Man erkennt dieselbe, wenn man eine Probe des betreffenden Salzes in Wasser löst und einige Tropfen Salzsäure zufügt. Bei Gegenwart von Kaliumkarbonat erfolgt ein Aufbrausen. Bei Gehalt von Jodsäure tritt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure Gelbfärbung ein. — Schwefelsäure kann in der salzsauren Lösung mit Bariumchlorid nachgewiesen werden, während Chlor durch Fällung mit Silbernitrat, Filtrieren des Niederschlages und Prüfen mit Ammoniak (Chlorsilber leicht — Jodsilber schwerer löslich) erkannt werden kann. Jodkalium führt AgBr in AgJ über, welche Reaktion zur Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber durch Baden der exponierten Trockenplatten in vierprozentiger KJ-Lösung benutzt wird, um die Entwicklung bei gedämpftem Tages- bzw. Lampenlicht vornehmen zu können (E. Freund[1]). Es findet auch als Zusatz zu Rhodangoldbädern behufs Erzielung von karminroten Tönen bei Aristopapierkopien Verwendung.

Jodkalium wird sowohl zum Verstärken als auch zur Herstellung von Abschwächerflüssigkeiten verwendet.

So z. B. erhält man einen Verstärker für Negative, wenn man einer Jodkaliumlösung so lange Quecksilberchloridlösung zusetzt, bis der rote Niederschlag von Quecksilberjodid sich eben noch löst. Als Abschwächer dienen Auflösungen von 10 Teilen Jodkalium in 1000 Teilen Fixierbad[2]); ein anderes Verfahren empfiehlt die Verwendung einer wässerigen Jodjodkaliumlösung und nachträgliches Behandeln mit verdünntem Zyankalium zum Zwecke des Abschwächens von Negativen.

Kaliumchlorat (chlorsaures Kalium) $KClO_3$, Mol.-Gew. 122,6, wird erhalten durch Einleiten von Chlor in heiße Kalilauge; fabrikmäßig wird es heute meist auf elektrolytischem Wege gewonnen. Es bildet farblose Kristalle, welche sich in Wasser lösen (6 Teile erfordern bei 15^0 C 100 Teile Wasser). Beim Erhitzen gibt das Salz Sauerstoff ab und verwandelt sich in Kaliumchlorid. Mit Schwefel zusammengerieben explodiert es heftig, desgleichen mit Schwefelantimon und mit rotem Phosphor. Gemische dieses Salzes, sowie des Kaliumperchlorates $KClO_4$, Mol.-Gew. 138,6, mit Magnesiumpulver werden zu Blitzlichtaufnahmen verwendet. Das Kaliumchlorat wird in der Platinotypie als Zusatz zur Präparation verwendet. Es wirkt, indem es das Platinchlorür teilweise in Chlorid überführt, wodurch härtere Bilder entstehen (Eder).

Kaliumhypochlorit KClO, Mol.-Gew. 90,6, entsteht beim Einleiten von Chlor in kalte Kalilauge, wirkt ähnlich wie Chlor auf Farbstoffe und wird deshalb als Bleichmittel verwendet (Eau de Javelle). Die Lösung zerstört Fixiernatron und wurde deshalb stark verdünnt empfohlen, um Spuren dieses Salzes, welche beim Waschen von Negativen oder Papierbildern in denselben zurückbleiben könnten, zu zerstören.

1) Chem.-Ztg. 1909, Bd. 33, S. 878.
2) Phot. Korresp. 1894, S. 64.

Kaliumsulfit (schwefligsaures Kalium) $K_2SO_3 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 194,2, wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber das Metabisulfit (Kaliumpyrosulfit, pyroschwefligsaures Kalium) $K_2S_2O_5$, Mol.-Gew. 222,2, welches man erhält, wenn man eine heiß mit Schwefeldioxyd gesättigte Lösung von Kaliumkarbonat kristallisieren läßt, eventuell mit Alkohol fällt. Es bildet ein weißes, an der Luft beständiges Kristallpulver, dessen Lösungen haltbarer als jene von Natriumsulfit sind; es wird häufig bei Herstellung von Entwicklerlösungen benutzt, welche es haltbar macht, insbesondere hat es die Eigenschaft, Pyrogallollösungen haltbar zu machen, weshalb es speziell bei Herstellung von solchen Lösungen in England verwendet wird (Bothamley[1]). Als klarhaltender Zusatz zu Fixierbädern ist es an Stelle des Natriumbisulfites empfohlen worden.

Kaliumsulfat K_2SO_4, Mol.-Gew. 174,2, weißes wasserlösliches Salz.

Kaliumpersulfat (überschwefelsaures Kalium) $K_2S_2O_8$, Mol.-Gew. 270,2, farblose, in Wasser lösliche Kristalle; die Lösung reagiert auf lösliche Silbersalze unter Bildung von Silberpersulfat, das sich unter Abscheidung von Ag_2O_2 zersetzt. Kaliumpersulfat gibt leicht Sauerstoff ab, weshalb es als Bestandteil von Blitzpulvern Verwendung findet. Kaliumpersulfat kam unter dem Namen „Antion" als Mittel zur Zerstörung von Fixiernatron in den Handel. Es wurde von H. W. Vogel zu diesem Zwecke zur Abkürzung des Waschprozesses bei Negativen und Papierkopien empfohlen. Kaliumpersulfat eignet sich nach C. Winthrope Sommerville als Verzögerer statt oder mit Bromkalium, indem es die Entwicklung sehr günstig beeinflußt[2]). Eine Lösung von Kaliumpersulfat, Schwefelammonium, Ammoniumbikarbonat und Wasser wirkt braun tonend auf Halogensilberentwicklungskopien (Kropf[3]).

Kaliwasserglas (Kaliumsilikat, kieselsaures Kalium, Wasserglas) entsteht, wenn Quarzpulver mit Pottasche geschmolzen wird. Glasige, gelbliche bis grüne durchsichtige Massen, in Wasser löslich. In den Handel kommt es häufig in Form einer konzentrierten Lösung. Säuren fällen aus der wässerigen Lösung des Wasserglases gallertartige Kieselsäure. Das Kaliwasserglas und ebenso das Natronwasserglas, welches dem ersteren sehr ähnlich ist, werden verwendet, um die Gelatine fester am Glase haftend zu machen. Wenn man Glasplatten mit einer Wasserglaslösung übergießt, so wird die Oberfläche nach dem Trocknen rauh und eine daraufgegossene Gelatineschicht haftet besser (Präparation der Lichtdruckplatten — Verwendung in der Trockenplattenfabrikation). Als alkalisches Salz wurde die Verwendung von Wasserglas bei der Herstellung von Goldtonbädern neben Natriumazetat und -formiat

1) Eders Jahrb. f. Phot. 1892, S. 164.
2) Eder-Valenta, Referat in Chem. Ind. 1905, S. 527; aus The Amat.-Phot. 1905, S. 13.
3) Phot. Rundschau 1910, S. 245.

empfohlen; solche Tonbäder sollten das Entstehen von Doppeltönen verhindern [1]).

Schwefelverbindungen des Kaliums entstehen durch Sättigen von Kaliumhydroxyd mit Schwefelwasserstoff (Kaliumhydrosulfid KHS), durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle (Kaliumsulfid, K_2S). Durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel werden rotbraune Massen von Kaliumpentasulfid (Schwefelleber) K_2S_5 erhalten, welche sich in Wasser mit rotbrauner Farbe lösen und viele Metallsalze, z. B. Silbersalze, als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen fällen (Verwendung zur Gewinnung des Silbers aus Rückständen).

Schwefelkalium (oder -natrium) dient zur Erzielung von gelblich- und rötlichbraunen Färbungen auf Bromsilberkopien, welche vorher mit einer fünfprozentigen Lösung von rotem Blutlaugensalz behandelt (gebleicht) wurden. Nimmt man statt Schwefelkalium Schlippesches Salz, so erhält man mehr rötliche Töne (Blake Smith [2])).

Kaliumphosphate. Beim Schmelzen von Phosphorsäure mit einem Ueberschuß an Kaliumkarbonat entsteht das normale Salz K_3PO_4, Mol.-Gew. 212,3, welches leicht lösliche Nadeln bildet. Das sekundäre Salz bildet sich, wenn Kaliumkarbonat mit Phosphorsäure neutralisiert, und das primäre, wenn Kaliumkarbonat mit Phosphorsäure übersättigt wird. Bei dem Glühen des sekundären Salzes K_2HPO_4 entsteht Kaliumpyrophosphat.

Kaliumphosphat wird in der Platinotypie verwendet; es bewirkt, der Entwicklungsflüssigkeit für kaltes Platinpapier zugesetzt, das Zustandekommen brillanterer Bilder [3]). Auch zu Tonungszwecken für Chlorsilberkollodiumpapiere dient es; es begünstigt, dem Goldtonbade zugesetzt, das Entstehen schwarzvioletter Töne.

Natrium.

Symb. = Na. Atomgewicht 23,00.

Silberweißes, weiches Metall, welches ebenso wie Kalium ein großes Bestreben zeigt, sich mit Sauerstoff zu verbinden und deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden muß. Es hat die Dichte 0,98 und schmilzt bei 96° C. Die Natronsalze färben die Flamme gelb und sind in ihren Eigenschaften den Kalisalzen sehr ähnlich.

Beim Erhitzen von Natriummetall an feuchter Luft entsteht das Oxyd Na_2O, welches sich mit Wasser begierig zu Natriumhydroxyd vereinigt. Außer dem Natriumoxyd existiert noch ein Natriumsuperoxyd Na_2O_2, Mol.-Gew. 78, welches durch Erhitzen von Natrium im Sauerstoffstrome erhalten und als weißes Pulver in den Handel gebracht wird. Es zersetzt sich, mit Wasser zusammengebracht, unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und wird deshalb als Bleichmittel verwendet.

1) Brit. Journ. of Phot. 1904, S. 280.
2) Photography, Bd. 14, S. 687; Phot. Mitt. 1902, Nr. 5, S. 78.
3) Hertzka, Das Atelier d. Phot. 1896, S. 97.

Natriumhydroxyd (Aetznatron) NaOH, Mol.-Gew. 40, wird aus Sodalösung durch Behandeln derselben mit Aetzkalk hergestellt: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,NaOH$. Die klare Lösung (Seifensiederlauge, Aetzlauge, Natronlauge) wird zur Trockne eingedampft und das Aetznatron (Laugenstein) in Stücken oder geschmolzen in Stangenform in den Handel gebracht. Heute wird Aetznatron im Großen technisch mittels Elektrolyse aus Kochsalz gewonnen. Weiße, kristallinische Masse, welche an der Luft zerfließt, sich in Alkohol löst, stark ätzend auf die Haut wirkt und die Eigenschaft besitzt, Fette zu verseifen (Herstellung von Seifen, Verwendung zum Reinigen der Kupferdruckplatten). Natronlauge greift Glas, wenn auch nur wenig, an; gegenüber belichteten Chromatleimschichten zeigt Aetznatron dasselbe Verhalten wie Aetzkali (Verwendung im Lichtdruck zur Präparation der Platten, als Aetzmittel, zur Reinigung der Platten usw.).

Reines Aetznatron soll in wässeriger Lösung, mit Alkohol vermischt, keine starke Trübung geben. Schwefelwasserstoff darf keine Fällung hervorrufen.

Natriumkarbonat (kohlensaures Natrium, Soda) Na_2CO_3, Mol.-Gew. 106, wird im Großen aus Kochsalz dargestellt, indem man dasselbe entweder mit Schwefelsäure in Sulfat überführt und dann mit Kohle und Kalk glüht (Leblancscher Prozeß), oder auf die mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kochsalz Kohlensäure einwirken läßt und das gebildete primäre Karbonat ($NaHCO_3$) durch Erhitzen in Natriumkarbonat umwandelt: $2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$ (Ammoniaksodaprozeß von Solvay). Die Leblanc-Soda ist in der Regel etwas verunreinigt, insbesondere die kristallisierte Soda enthält öfters Natriumsulfat, welches sogar absichtlich zugesetzt wird, um die Fähigkeit der Lösung, zu kristallisieren, zu heben.

Reines Natriumkarbonat löst sich leicht in Wasser (100 Teile Wasser lösen bei 10^0 12 Teile, bei $34—80^0$ 46 Teile), in Alkohol ist es fast unlöslich, die wässerige Lösung reagiert stark alkalisch, schmeckt laugenhaft und gibt beim Stehenlassen der konzentrierten Lösung große wasserhelle Kristalle $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$, Mol.-Gew. 286 (kristallisierte Soda). Die Kristalle verwittern an der Luft; beim Erhitzen geben sie ihr ganzes Kristallwasser ab und gehen in eine weiße pulverige Masse, „kalzinierte“ (wasserfreie) Soda, über. Der Photograph verwendet meist kristallisierte Soda zur Herstellung von alkalischen Entwicklern (Pyrogallol-Soda-, Metol-Sodaentwickler u. a.); er benutzt Sodalösungen zum Neutralisieren seiner Gold- und Silberbäder. Sodalösungen entziehen den Chromatgelatineschichten Chrom, weshalb sie als Abschwächer für Pigmentbilder dienen können. Natriumkarbonat ist ein chemischer Sensibilisator. Es wird auch in der Emulsionsbereitung zur Herstellung von Silberkarbonat verwendet.

Prüfung. Reine Soda darf, wenn man die wässerige Lösung mit Salzsäure ansäuert und Chlorbariumlösung zufügt, keinen Niederschlag geben (Abwesenheit von Schwefelsäure); mit Salpetersäure versetzt bis zur sauren Reaktion darf beim Zufügen von Silbernitrat-

lösung kein Niederschlag oder opalisierende Trübung (Anwesenheit von Chloriden) entstehen.

Leitet man in eine Sodalösung Kohlendioxyd, so bildet sich das primäre Salz $NaHCO_3$ Natriumbikarbonat (doppeltkohlensaures Natron), Mol.-Gew. 84; dasselbe kommt als weißes Pulver in den Handel, es ist in Wasser schwerer löslich und die Lösung reagiert weit weniger alkalisch als Soda. Beim Erhitzen des Salzes, selbst beim Kochen der Lösung entweicht Kohlendioxyd. Mit der Lösung getränktes Filtrierpapier diente als Zwischenlage für gesilberte Albuminpapiere, um dieselben längere Zeit aufbewahren zu können. Das Natriumbikarbonat verzögert in diesem Falle die Zersetzung und damit das Vergilben der Papiere.

Natriumperkarbonat $Na_2C_2O_6$, Mol.-Gew. 166. Weißes, in Wasser unter Zersetzung und Sauerstoffabgabe lösliches Salz. Es kann aus Natriumsuperoxyd direkt durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure als festes Salz erhalten werden (Bauer)[1]) und eignet sich ebenso wie das Kalisalz als Mittel zur Zerstörung von Fixiernatron.

Natriumnitrat (Natronsalpeter, Chilisalpeter) $NaNO_3$, Mol.-Gew. 85, kommt in großen Lagern in Südperu und Bolivia vor und wird in Schiffsladungen nach Europa gebracht. Es war das Hauptrohmaterial zur Herstellung der Salpetersäure. Es dient zum Nitrieren der Baumwolle (Herstellung von Schießbaumwolle), zur Bereitung von Kalisalpeter usw. Es ist weit hygroskopischer als der Kalisalpeter, dem es sonst sehr ähnlich ist, und kann deshalb nicht direkt zur Erzeugung von Schießpulver (Schwarzpulver), zu Blitzpulvermischungen usw. benutzt werden.

Nach Colb[2]) wirkt Natriumnitrat, in wässeriger Lösung als Vorbad angewendet, bei überexponierten Platten in der Weise, daß sich selbe normal entwickeln lassen. In Entwicklern für kornlose Bromsilberplatten (Lippmannscher Prozeß) fördert es gleich dem Kalisalz die Abscheidung des Silbers als lichter Niederschlag. Bei der Herstellung von sogenannten „sparsamen Silberbädern“ wurde es früher öfters verwendet, erschwert aber den Tonungsprozeß, und man erhält weniger brillante Bilder, weshalb man das Salz heute nicht mehr zu diesem Zweck benutzt.

Natriumnitrit $NaNO_2$, Mol.-Gew. 69. Dem Kaliumsalz bezüglich Darstellung, Eigenschaften und Verwendung sehr ähnliches Salz. Die Lösung wirkt auf Bromsilberplatten ähnlich dem Hydrazin in der Emulsion der Hydraplatten (Stenger).

Natriumchlorid (Chlornatrium, Kochsalz) NaCl, Mol.-Gew. 58,5, kommt in der Natur in mächtigen Lagern als Steinsalz vor. Es wird ferner aus salzführenden Gesteinen durch Auslaugen mit Wasser und Verdampfen der Lösung (Salzsole) zur Kristallisation (Sudsalz) und aus dem Meerwasser, welches gegen 3 % Natriumchlorid enthält, durch freiwilliges Verdunstenlassen (Seesalz) gewonnen. Chlornatrium kristallisiert in farblosen Würfeln, welche

1) D. R. P. Nr. 145746.
2) Yearbook of Phot. 1891, S. 72.

für infrarotes Licht durchlässig sind. Es löst sich in 3 Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und in nicht viel weniger Wasser von Siedetemperatur; in Alkohol ist es schwer löslich. Das käufliche Salz ist zuweilen etwas durch Magnesiumchlorid verunreinigt und dann ziemlich hygroskopisch. Für die meisten photographischen Zwecke ist diese Verunreinigung nicht von Belang.

Man benutzt das Natriumchlorid in der Photographie zur Herstellung von chlorsilberhaltigen Schichten:

$$\underset{\text{Silbernitrat}}{AgNO_3} + NaCl = NaNO_3 + \underset{\text{Silberchlorid}}{AgCl}$$

(Clorsilbergelatineemulsionen, Salzen von Albumin- und von verschiedenen stumpfen Kopierpapieren).

Natriumchlorid löst etwas Silberchlorid, es ist daher ein schwaches Fixiermittel. Eine 20prozentige Lösung wird als Klärmittel der Weißen bei urangetonten Bromsilberbildern benutzt. Schwache Lösungen von Kochsalz und Soda oder Pottasche in Wasser dienen als Vorbad für Emulsionskopierpapierbilder, wenn selbe platingetont werden sollen; auch setzt man den letzten Waschwässern vor dem Tonen der Bilder etwas Kochsalz zu, um die löslichen Silbersalze, welche noch in demselben vorhanden sind, in Chlorsilber umzuwandeln. Chlornatriumlösungen haben die Eigenschaft, der Chromatgelatine etwas Chrom zu entziehen, und werden deshalb zum Aufhellen solcher Bilder benutzt.

Natriumbromid und Natriumjodid $NaBr + 2\,H_2O$, Mol.-Gew. 139, und NaJ, Mol.-Gew. 149,9, sind zerfließliche Salze, und man verwendet deshalb in der Photographie lieber die entsprechenden Kaliumverbindungen. Natriumbromid löst sich in Alkohol (1 Teil in 15 Teilen), dagegen viel schwerer in Alkoholäther. Natriumjodid ist in letzterem etwas löslicher und wurde deshalb zur Bereitung von Jodierungen für das Kollodiumverfahren empfohlen; infolge der Zersetzlichkeit solcher Jodierungen wird es heute nicht mehr verwendet.

Natriumfluorid (Fluornatrium) NaF, Mol.-Gew. 42, wird zum Aetzen des Glases benutzt, welchem es, in wässeriger Lösung angewendet, eine matte Oberfläche erteilt. Zu diesem Zweck wird käufliche Flußsäure mit Soda annähernd neutralisiert und die so erhaltene Flüssigkeit zum Gebrauch mit Wasser verdünnt (1 : 10). Behufs Mattierung von Glasscheiben werden dieselben vorher blankgeätzt (mit Flußsäure) und dann 2—3 Stunden der Einwirkung der verdünnten Fluornatriumlösung ausgesetzt (Mattscheiben für photographische Apparate, Verwendung zur Verzierung von Spiegelscheiben).

Natriumphosphate. Von den drei möglichen Natronsalzen der Phosphorsäure, dem primären (Mononatrium-), sekundären (Dinatrium-) und tertiären (Trinatrium-) Phosphat zeigt das letztere eine ausgesprochen alkalische Reaktion.

Trinatriumphosphat bildet farblose Kristalle von der Zusammensetzung $Na_3PO_4 + 12\,H_2O$, Mol.-Gew. 380, welche an der Luft Kohlendioxyd aufnehmen und in das sekundäre Salz übergehen.

Man verwendet das Trinatriumphosphat als Zusatz zu Entwicklern, indem es in Verbindung mit den alkalischen Entwicklern (mit Ausnahme von Paramidophenol) sich als äußerst kräftig wirkendes Beschleunigungsmittel erwiesen hat, am meisten jedoch im Hydrochinon- und Glyzinentwickler. Es eignet sich ferner gut zur Herstellung von Goldtonbädern an Stelle von Borax und wurde von Grenall an Stelle von Bromkalium in der Bleichlösung für mit Schwefelnatrium zu tonende Silberbilder empfohlen[1]).

Das sekundäre Salz $Na_2HPO_4 + 12\,H_2O$, Mol.-Gew. 358, ist dasjenige, welches im Handel gewöhnlich kurz als „phosphorsaures Natron“ bezeichnet wird. Es bildet große, säulenförmige Kristalle von kühlend salzigem Geschmack, welche in 4 Teilen kaltem und 1 Teil heißem Wasser leicht löslich sind. Die Lösung reagiert schwach alkalisch und absorbiert an der Luft Kohlendioxyd. Das Salz schmilzt leicht und gibt beim Glühen Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$. Phosphorsaures Natron dient als Zusatz bei Herstellung von Goldtonbädern und wurde früher von Willis als Zusatz zum Entwickler für kalte Entwicklung von Platinpapier empfohlen. Zu diesem Zwecke ist jedoch das normale Kaliumphosphat (siehe S. 67) besser geeignet. Phosphorsaures Natron wird ferner zu analytischen Zwecken und im Anilindruck verwendet.

Natriumphosphat und Natriumborat verwendet Thuillier zum Salzen von photographischem Papier; solches Papier gibt nach dem Silbern im bleihaltigen Silberbade ein Kopierpapier, welches im einfachen Fixierbade sepiabraune bis schwarze Bilder liefert[2]).

Das Natriumsalz der Pyrophosphorsäure (siehe S. 49) hat die Eigenschaft, Ferrosalze farblos zu lösen und Flüssigkeiten zu geben, welche Silber- und Goldsalze, ferner Fehlingsche Lösung reduzieren.

Das primäre Natriumphosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$, Mol.-Gew. 138, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Natriumphosphat so lange Phosphorsäure setzt, bis Chlorbarium in derselben keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Das Salz reagiert sauer und kann an Stelle der Phosphorsäure in Platintonbädern verwendet werden.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium, Glaubersalz) $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$, Mol.-Gew. 322, wird durch Behandeln von Kochsalz mit Schwefelsäure dargestellt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$

und bildet weiße, in gleichen Teilen Wasser von 25° C leicht lösliche Kristalle, welche an der Luft verwittern und bei Einwirkung von Schwefelsäure in das saure Salz, Natriumhydrosulfat $NaHSO_4$, übergehen. Aus einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat scheidet sich, wenn man dieselbe auf einer Temperatur zwischen 33 und 40° C erhält, wasserfreies Salz kristallisiert aus. Das Glaubersalz wirkt in

1) Brit. Journ. of Phot. 1912, S. 86.
2) Eder-Valenta, Referate über Fortschritte und Neuerungen in der Verwendung photographischer Präparate, „Chem. Ind.“ 1905.

manchem Entwickler, z. B. im Pyrogallol-Sodaentwickler, verzögernd. In größerer Menge dem Entwickler für Trockenplatten zugesetzt, verhindert es die Quellung der Gelatine, wodurch man in den Stand gesetzt wird, bei relativ hohen Temperaturen (z. B. in den Tropen) arbeiten zu können (Lüppo-Cramer[1])).

Natriumsulfit. Läßt man Schwefeldioxyd auf wässerige Lösungen von Aetznatron oder Soda einwirken, so scheidet sich das sekundäre Natriumsulfit Na_2SO_3, Mol.-Gew. 126, bei Anwesenheit von Natronlauge oder beim Erwärmen der Lösung wasserfrei ab. Es löst sich leicht in Wasser (1 Teil in 4 Teilen kaltem und in 1 Teil heißem Wasser); aus der wässerigen Lösung kristallisiert es mit $7\,H_2O$ (Mol.-Gew. 252). Die Lösung des Salzes, welches man in der Photographie häufig kurzweg als „Sulfit" bezeichnet, wird, da es die Eigenschaft hat, die Oxydation gewisser organischer Entwicklersubstanzen (Pyrogallol usw.) in Lösung zu verzögern, bei Herstellung von solchen Entwicklern benutzt. Es reagiert stark alkalisch. Vermöge dieser alkalischen Reaktion gibt es mit anderen Entwicklersubstanzen (Metol, Amidol) in wässeriger Lösung direkt Hervorruferflüssigkeiten.

Im Tonfixierbad bewirkt es eine Verlangsamung des Tonungsprozesses. Das Natriumsulfit dient als Reduktionsmittel bei der Herstellung des Kupferzyanürbades. Lösungen von Natriumsulfit besitzen die Fähigkeit, Chlor, Brom und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen; jedoch ist das Lösungsvermögen ein zu geringes, als dass dieses Salz als Fixiermittel dienen könnte. Natriumsulfitlösungen vermögen Jodquecksilber aufzulösen. Eine solche Lösung wird als Verstärker verwendet. Natriumsulfit dient auch zum Schwärzen der mit Sublimatlösung verstärkten Negative. Zu diesem Zwecke wird eine Lösung von 1 Teil Natriumsulfit in 10 Teilen Wasser verwendet. Es dient ferner als Zusntz zum Alaunfixierbad.

Das im Handel vorfindliche kristallisierte Salz ist häufig stark verunreinigt; es enthält in den besten Sorten 80—90 %, in den minderen 70—75 % Natriumsulfit; es hält sich in verdünnter wässeriger Lösung nur kurze Zeit, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und in Glaubersalz übergeht. Konzentrierte Lösungen sind, in vollen verschlossenen Flaschen aufbewahrt, haltbar. Die Kristalle verwittern an der Luft unter Bildung von dithionsaurem Natrium, welches neben Glaubersalz und kohlensaurem Natrium eine Verunreinigung des käuflichen kristallisierten Natriumsulfites bildet (Andresen). Das wasserfreie Salz hält sich besser und ist daher dem kristallisierten vorzuziehen. Die Umrechnung desselben auf das kristallisierte Salz ist eine sehr einfache, 100 Teile des ersteren entsprechen 200 Teilen des letzteren.

E. König[2]) empfiehlt, wegen der geringen Haltbarkeit von Natriumsulfitlösungen, an deren Stelle für photographische Zwecke (Entwickler) mit Kalilauge neutralisierte Sulfitlauge (siehe unten) zu verwenden, von welcher 3 ccm etwa 2 g Natriumsulfit entsprechen, da diese auch in halbgefüllten Flaschen lange haltbar ist.

1) Phot. Korresp. 1910, Bd. 47, S. 406.
2) Phot. Korresp. 1907, S. 123.

Zur Prüfung des Salzes löst man es in Wasser auf und säuert einen Teil der Lösung stark mit Salzsäure an, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Die Flüssigkeit darf in der Wärme mit Bariumchlorid keinen starken Niederschlag (Anwesenheit von viel Glaubersalz) geben. Anwesenheit von kohlensaurem Natrium gibt sich beim Versetzen eines Teiles der Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure durch lebhaftes Aufbrausen und andererseits durch die stark alkalische Reaktion der Lösung zu erkennen.

Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit erhält man eine stark sauer reagierende gelbliche, nach Schwefeldioxyd riechende Flüssigkeit, welche das primäre Salz Natriumbisulfit (saures schwefligsaures Natrium) $NaHSO_3$ und freie SO_2 enthält und als „saure Sulfitlauge“ im Handel vorkommt. Diese Flüssigkeit, dem Fixierbade für Trockenplatten zugesetzt (saures Fixierbad), bewirkt Klarheit der Negative und verhindert die Bildung von Grünschleier bei Verwendung von Pyro-Sodaentwickler. Zusätze von Sulfitlauge zu chromalaun- oder alaunhaltigen Fixier- bzw. Tonfixierbädern empfehlen L. und A. Lumière. Solche Bäder bleiben klar. Eine Mischung von gleichen Teilen Sulfitlauge und starker Fixiernatronlösung kann mit Vorteil zum Entfernen von gelben Silberflecken auf Bromsilbergelatinenegativen benutzt werden. Sulfitlauge wird als klarhaltender Zusatz zum Amidolentwickler verwendet (E. König); sie dient ferner zur Zerstörung des Farbstoffes (Sensibilisators) der lichtempfindlichen Schicht von Farbrasterplatten vor der Entwicklung, um die letztere bei rotem Lichte vornehmen zu können (F. Dillaye[1])).

Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ ist das Salz der unterschwefligen (hydroschwefligen) Säure (siehe S. 36). Es wird durch Einwirkung von Zink auf eine Lösung von Natriumbisulfit oder durch Elektrolyse einer Lösung von Natriumbisulfit erhalten und aus der konzentrierten Lösung durch Kochsalz ausgeschieden. Es besitzt ein außerordentlich großes Reduktionsvermögen und reduziert aus Sublimat-, Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen die betreffenden Metalle.

Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit, Fixiernatron, Antichlor) $Na_2S_2O_3$, Mol.-Gew. 158, entsteht beim Kochen von konzentrierten Lösungen von Natriumsulfit mit Schwefel. Es wird in großer Menge bei der Sodafabrikation nach dem Leblanc-Prozesse als Nebenprodukt gewonnen, indem man das aus dem Schwefelkalzium der Sodarückstände durch Oxydation an der Luft entstehende Kalziumthiosulfat mit Wasser extrahiert und mit Glaubersalz in Fixiernatron und Gips umsetzt.

Kopp[2]) verarbeitet die Sodarückstände in der Art, daß er in dem wässerigen Auszuge das Schwefelkalzium mittels Schwefeldioxyd in Kalziumthiosulfat überführt. Nach dem Patente vom Verein

1) Phot. Rundschau 1912, S. 47.
2) Moniteur scientif. 1866, S. 656.

chemischer Fabriken in Mannheim[1]) wird zur Darstellung von Fixiernatron Kochsalz in Bikarbonat nach dem Ammoniakverfahren übergeführt und dieses nach Zusatz von Wasser und einer äquivalenten Menge Schwefel mit Schwefeldioxyd und Wasserdampf behandelt. Dabei entweicht CO_2, welches ebenso wie das aus dem Chlorammonium wiedergewonnene Ammoniak wieder in dem Prozesse verwendet wird.

Natriumthiosulfat kristallisiert aus wässerigen Lösungen in schönen farblosen tafelförmigen Kristallen, welche der Formel $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, Mol.-Gew. 248, entsprechen. Das kristallisierte Salz löst sich unter Temperaturerniedrigung in $1\frac{1}{2}$ Teilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, die Lösung schmeckt süßlich salzig. Beim Erhitzen auf 56 ° C schmilzt das Salz, bei 100 ° C wird es wasserfrei.

Lösungen von Natriumthiosulfat in Wasser zersetzen sich schneller im Lichte als im Dunkeln, wobei Schwefel ausgeschieden und Natriumsulfit gebildet wird.

Das im Handel erscheinende Natriumthiosulfat ist häufig mit Natriumchlorid und Natriumsulfat verunreinigt. Letztere Verunreinigung bewirkt, daß das Salz sich nach einiger Zeit mit einer Verwitterungskruste überzieht. Nachweisen läßt sich die Gegenwart von Natriumsulfat leicht, indem man eine Probe in heißem Wasser löst und mit Salzsäure versetzt, bis kein Schwefel mehr abgeschieden wird. Man kocht die Flüssigkeit, damit der Schwefel sich zusammenballe, filtriert und versetzt das Filtrat mit etwas Bariumchloridlösung. Bei Gegenwart von Sulfat entsteht ein weißer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag von Bariumsulfat.

Säuren machen aus Fixiernatronlösungen die Thioschwefelsäure frei, welche aber sofort zerfällt: $Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S_2O_3$; $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$.

Diese Reaktion geht aber nur in der Wärme glatt vor sich; in der Kälte bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumthiosulfat tritt Schwefelwasserstoff auf, ferner entsteht Schwefeldioxyd und Natriumsulfat (Seyewetz & Chicandard[2])):

$$2SO_2{<}^{SNa}_{ONa} + 2HCl = 2NaCl + 2SO_2{<}^{SNa}_{OH}$$

$$2SO_2{<}^{SNa}_{OH} = Na_2SO_4 + H_2S + SO_2 + S$$

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd wirken aufeinander:

$$5H_2S + 5SO_2 = 4H_2O + H_2S_5O_6 + S_5.$$

Die Endprodukte sind Pentathionsäure und Schwefel. Lösungen, in denen dieser Prozeß langsam vor sich geht, wirken auf Chlorsilberkopien tonend, indem Schwefel-Silberverbindungen (wahrscheinlich Silbersubsulfid) entsteht. Natriumsulfit verzögert die Abscheidung von Schwefel (v. Oettingen[3])).

1) D. R.-P. Nr. 88594.
2) Eders Jahrb. d. Phot. f. 1896, S. 488, aus Bull. Société. Chim., Paris [3] 13, 11—18.
3) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 33, S. 1.

Alaunlösungen zersetzen Fixiernatron in wässeriger Lösung in der Wärme unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelabscheidung:

$$3Na_2S_2O_3 + Al_2(SO_4)_3 = Al_2O_3 + 3Na_2SO_4 + 3SO_2 + S_3.$$

Backeland empfiehlt diese Reaktion zur Schwefeltonung bei Bromsilberbildern[1]). In der Kälte verläuft die Reaktion anders: Es entstehen Natriumsulfat und Aluminiumthiosulfat, welches letztere in Aluminiumsulfat und Schwefelwasserstoff zerfällt. Dieser wirkt bei Ueberschuß von Natriumthiosulfat langsam auf dasselbe ein, wobei sich Natriumbisulfit, Natriumsulfit und Schwefel bilden. Diese Reaktionen spielen im Tonungsprozesse von Chlorsilberkopien in Tonfixierbädern, welche Alaun enthalten, eine große Rolle, indem durch diese Zersetzung des Natriumthiosulfates zur Bildung von Schwefelverbindungen des Silbers Veranlassung gegeben wird (Schwefeltonung). Derselbe Zersetzungsprozeß geht bei alaunhaltigen Fixierbädern vor sich.

Das Natriumthiosulfat besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Chlor, Brom und Jod bewirken die Entstehung von tetrathionsaurem Natrium und gehen in Haloidsalze über, wenn sie in wässeriger Lösung mit Natriumthiosulfat in Berührung kommen: $2Na_2S_2O_3 + 2J = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. H. W. Vogel empfiehlt diese Reaktion zur Erkennung von Spuren Fixiernatrons, indem in diesem Falle ein durch geringe Mengen Jod blau gefärbter Kleister (Jodstärkekleister) entfärbt wird. Verdünnte Lösungen von Kaliumhypermanganat werden durch Natriumthiosulfat entfärbt. Eau de Javelle, überschwefelsaures Kalium (Anthion), Kaliumperkarbonat usw. wirken zerstörend auf Fixiernatron ein und wurden zu diesem Zweck empfohlen.

Bei einem richtigen Fixiernatronzerstörer sollte die Oxydation nicht bei den Zwischenstufen stehen bleiben, sondern bis zur völligen Umwandlung in Schwefelsäure bzw. Sulfat nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

gehen[2]).

Natriumthiosulfat ist das wichtigste und am meisten verwendete Fixiermittel für Silberbilder, da es die Eigenschaft besitzt, in wässeriger Lösung Chlor-, Brom- und Jodsilber unter Bildung von Doppelsalzen zu lösen. Es entsteht dabei zuerst Silberthiosulfat und Chlor-, Brom- oder Jodnatrium:

$$2AgCl\,(Br, J) + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2NaCl\,(Br, J).$$

Das Silberthiosulfat löst sich in überschüssigem Natriumthiosulfat unter Bildung eines Doppelsalzes:

$$Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3.$$

Ist kein Ueberschuß von Natriumthiosulfat vorhanden, so bildet sich das Doppelsalz $Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3$, welches schwer löslich ist und nur, wenn genügend Natriumthiosulfat vorhanden ist, sofort in das lösliche Salz $Ag_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3$ übergeht.

---

1) Eders Jahrb. d. Phot. f. 1904, S. 494.
2) E. Sedlacek, Phot. Korresp. 1904, S. 55 u. f.

Die Silberdoppelsalze sind leicht zersetzbar. Beim Erwärmen oder langen Stehen geht selbst das lösliche Doppelsalz, welches am haltbarsten ist, in Schwefelsilber über. (Alte, oft gebrauchte Fixierbäder setzen Schwefelsilber ab.)

Beim Fixieren von Negativen oder Papierbildern ist es von Wichtigkeit, stets für genügenden Ueberschuß von Fixiernatron zu sorgen, d. h. die Bäder nicht übermäßig auszunutzen, da sonst leicht das unlösliche Doppelsalz $Na_2S_2O_3 . Ag_2S_2O_3$ entsteht, welches in der Schicht zurückbleibt und zur Fleckenbildung, Gelbfärbung u. dgl. Veranlassung geben könnte. Desgleichen ist es nötig, durch möglichst sorgfältiges Auswaschen auch die letzten Spuren des löslichen Doppelsalzes aus den Bildern zu entfernen, da sonst dieses Salz unter dem Einflusse der Kohlensäure der Luft sich zersetzt und durch Abscheidung von Schwefelsilber eine Gelbfärbung der Bildfläche herbeiführt.

A. und L. Lumière empfehlen zur Ermittlung des Zeitpunktes, in welchem ein Fixierbad völlig ausgenutzt ist und weggegossen werden soll, einen Tropfen des Bades auf Filtrierpapier zu bringen und zu beobachten, ob der Fleck sich bräunt, wenn man ihn der Luft und dem Lichte aussetzt.

Die Fixierbäder für Bromsilbergelatinetrockenplatten färben sich, insbesonders wenn Pyrogallolentwickler verwendet werden, leicht braun; man kann diesem Verhalten, welches unter Umständen zur Färbung der Negative Veranlassung gibt, durch Zusatz von „saurer Sulfitlauge“ (siehe S. 73) zum Fixierbade vorbeugen. Anzuraten ist es, das Fixierbad nicht allzusehr auszunutzen, was bei dem billigen Preise des Fixiernatrons wohl leicht tunlich ist. Mischungen von Fixiernatron- und Alaunlösung werden gegen das Kräuseln der Schicht bei Trockenplatten in Anwendung gebracht.

Gute Vorschriften zur Herstellung von Fixierbädern sind folgende:

A) Gewöhnliches Fixierbad: 1 Teil Fixiernatron in 4 Teilen Wasser, oder bequemer: 1 Teil gesättigte wässerige Fixiernatronlösung gemischt mit 2 Teilen Wasser. In diesem Bade fixiert man die Platten, bis jede Spur von Bromsilber in der Schicht (von der Rückseite besehen) verschwunden ist, wonach man dieselben noch mehrere Minuten im Fixierbade beläßt, um das vollkommene Fixieren zu erzielen. Für Positive wird gewöhnlich eine zehnprozentige Fixiernatronlösung verwendet.

B) Besser als das gewöhnliche Fixierbad erweist sich das saure Fixierbad, weil es die Negative klärt und die Gelbfärbung der Schicht durch die Entwicklersubstanz wegnimmt.

Man mischt vor dem Gebrauche 1 Liter Fixiernatronlösung (1 : 4) mit 50—100 ccm konzentrierter saurer Natriumsulfitlösung (Sulfitlauge[1]).

In Ermanglung von saurer Sulfitlösung mischt man 70 ccm Natriumsulfitlösung (1 : 4) mit 30 ccm Weinsäurelösung (1 : 2) und fügt dies zu einem Liter Fixiernatronlösung. Im Handel kommt unter dem Namen „saures Fixiersalz“ ein Gemenge von entwässertem Fixiernatron und Kaliummetabisulfit vor, welches, in einem gewissen Quantum Wasser gelöst, ein fertiges „saures Fixierbad“ gibt.

C) Alaunfixierbad nach A. Lainer[2]) für kräuselnde Platten: 1 Liter gesättigte Alaunlösung, 200—300 ccm gesättigte Natriumsulfitlösung und $1^1/_4$ Liter gesättigte Fixiernatronlösung, Absetzenlassen und Filtrieren. Noch stärker gerbend wirken chromalaunhaltige Fixierbäder, z. B. Wasser 1000, Fixiernatron 200, Chromalaun 5, Natriumbisulfit 4 g (oder saure Sulfitlauge 10—15 ccm).

1) Eder, Rezepte u. Tabellen.
2) Phot. Korresp. 1889, S. 311.

D) Schnellfixierbäder. Mit diesem Namen bezeichnet man Fixierbäder, welche außer Natriumthiosulfat Chlorammonium enthalten, das sich mit dem ersteren zu Ammoniumthiosulfat umsetzt. Ein solches Bad besteht z. B. aus 200 g Fixiernatron, 50 g Chlorammonium, 10 g Kaliummetabisulfit und 800 ccm Wasser.

Silberbilder werden von Fixiernatronlösungen, wie man selbe zum Fixieren gewöhnlich benutzt, nicht angegriffen; wie H. Sexton[1]) nachgewiesen hat, vermögen aber konzentrierte Fixiernatronlösungen fein verteiltes metallisches Silber, wenn auch nur in unbedeutendem Maße, aufzulösen. Nach Haddon und Grundy[2]) findet dieser Vorgang nur bei Luftzutritt statt. Geringe Zusätze von Fixiernatron zum Oxalatentwickler bewirken große Weichheit und Zartheit der Porträte und wirken als Beschleuniger (Abney), während größere Mengen Schleierbildung hervorrufen und den Negativen metallischen Glanz (Bildung von Ag_2S) erteilen. Im Metolentwickler wirkt es in kleiner Menge schleierwidrig, in grösserer verzögernd (Hauff). Andresen[3]) empfiehlt einen Zusatz von Fixiernatron zum Ammoniumpersulfatabschwächer.

Natriumsulfid Na_2S, Mol.-Gew. 78. Kristallisiert mit $9H_2O$ und wird in Form von farblosen, sehr zerfließlichen Kristallen in den Handel gebracht; es hat sich als ein sehr guter Ersatz für das unangenehm riechende Schwefelammonium zum Schwärzen von Silberbildern im nassen Kollodiumverfahren sowie zur Brauntonung von (vorher gebleichten) Bromsilberbildern erwiesen. Zu ersterem Zwecke wird eine fünfprozentige Lösung des Salzes in Wasser verwendet. Dieselbe soll im Dunklen aufbewahrt werden, da sie sich im Lichte zersetzt, wobei Schwefel abgeschieden wird und Thiosulfat entsteht.

Natriumborate. Die Borsäure bildet mit Natrium mehrere Salze, von denen das Natriumtetraborat (Borax), $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$, Mol.-Gew. 382,1, das wichtigste ist. Der Borax kommt in der Natur vor (Tinkal), den meisten Borax stellt man aber aus Borsäure und Soda her; er bildet, so gewonnen, farblose Kristalle, welche beim Erhitzen unter Auflösen Wasser abgeben und sich in eine klare, glasartige Masse umwandeln; dieselbe besitzt die Eigenschaft, Metalloxyde aufzulösen und sich dabei charakteristisch zu färben und wird deshalb zur Erkennung verschiedener Metalle vor dem Lötrohre (Boraxperle) benutzt. Der Eigenschaft, Metalloxyde zu lösen, verdankt der Borax auch seine Verwendung zum Reinigen der Lötstellen von Metallen, seiner leichten Schmelzbarkeit diejenige als Flußmittel usw.

Borax ist in kaltem Wasser schwer, in heißem sehr leicht löslich (100 Teile Wasser lösen: bei 0 ° C 3 Teile, bei 20 ° C 8 Teile und bei 100 ° C 200 Teile Borax), die Lösung reagiert alkalisch.

Der Borax wird in der Photographie zur Herstellung von Goldtonbädern verwendet, woselbst seine alkalische Reaktion zur

1) Phot. Times 1894, S. 362.
2) Brit. Journ. of Phot. 1896, S. 7 u. 52.
3) Ueber photochemische Hilfsmittel im Negativ- und Positivprozeß, Agfa-Broschüre.

Geltung gelangt (siehe Goldtonbäder). Er wirkt, dem Pyro-Soda- oder dem Hydrochinonentwickler zugesetzt, als Verzögerer beim Hervorrufen des latenten Bildes auf Bromsilbergelatineplatten. Borax macht Gummilösungen dickflüssiger (Verwendung im Einstaubverfahren). Seine Eigenschaft, in wässeriger Lösung Schellack aufzulösen, bedingt die Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Lacken und von Negativfirnis. Der sogenannte Schwimmlack für Lichtdrucke auf Kreidepapier ist eine solche Borax-Schellacklösung.

Natriumperborat $NaBO_3 + 4H_2O$ wird durch Elektrolyse einer kalten, konzentrierten Lösung von Natriumborat erhalten. Es wirkt auf Fixiernatron zerstörend ein und wurde daher von M. Fontar[1]) zur Zerstörung von restlichem Thiosulfat in ungenügend gewaschenen Bildern empfohlen.

Die Lösung des Salzes ist haltbar; sie greift das Silberbild nur wenig an, deshalb ist das Natriumperborat, ebensowenig wie die Permolybdate, Pervanadate, Perchlorate usw. als Abschwächer für photographische Silberbilder, wozu die Persulfate der Alkalien mit Vorteil verwendet werden, geeignet[2]).

Mit Kieselsäure bildet Natrium das Natronwasserglas, welches bezüglich seines Verhaltens, seiner Darstellung usw. dem Kaliwasserglas sehr ähnlich ist. Die Alkalisilikate bilden Bestandteile des Glases (siehe dieses).

Lithium.

Symb. = Li. Atomgewicht = 6,94 (7).

Das Lithium ist ein in der Natur ziemlich weit verbreitetes Element, welches sich aber nirgends in erheblicheren Mengen vorfindet. Man gewinnt das Metall aus dem Chlorid durch Zersetzung mittels des galvanischen Stromes. Es ist das leichteste Metall (spez. Gew. = 0,59), silberweiß, schmilzt bei 180° C und verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Oxyd. Seine Salze färben die Flamme karminrot.

Lithiumhydroxyd (Aetzlithion) LiOH, Mol.-Gew. 24. Wird aus dem Karbonat durch Behandeln mit Aetzkalk in wässeriger Lösung dargestellt und bildet eine weiße, kristallinische Masse, welche nicht zerfließlich wie Aetzkali oder Aetznatron ist und sich in Wasser weit schwerer löst als diese letzteren Verbindungen.

Das Lithiumhydroxyd wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Aetzkalis und Aetznatrons empfohlen (Lumière[3])). Nach Sarbe[4]) soll es weitaus wirksamer als diese ätzenden Alkalien sein.

Lithiumkarbonat Li_2CO_3, Mol.-Gew. 73,9. Farbloses Salz, welches durch Fällung einer konzentrierten Lithiumchloridlösung mit

1) Austral. Phot. Journ. 1898, S. 244.
2) Phot. News 1899, S. 446.
3) Eders Jahrb. d. Phot. f. 1894, S. 403.
4) Brit. Journ.-Alman. 1893, 741.

Ammoniak und Ammoniumkarbonat erhalten wird. Schwer in kaltem Wasser löslich (bei 14 ° C löst sich ungefähr 1 %). Die Anwesenheit von Kohlensäure befördert die Löslichkeit wesentlich.

Es wurde zur Herstellung von Entwicklern an Stelle des Natriumkarbonates oder der Pottasche empfohlen, sehr günstig wirkt es bei Hydrochinonentwicklern (Cowan[1]).

Lithiumnitrat $LiNO_3$, Mol.-Gew. 69, und $LiNO_3 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 105. Farblose, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle.

Lithiumchlorid LiCl, Mol.-Gew. 42,4. Wird durch Auflösen des Karbonates in Salzsäure und Eindampfen der Lösung gewonnen. Das wasserfreie Salz bildet eine weiße, zerfließliche Masse, auch das kristallisierte Lithiumchlorid $LiCl + 2H_2O$ ist sehr hygroskopisch. Lithiumchlorid löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol sowie auch in Alkohol-Aether, weshalb es bei der Herstellung von Chlorsilberkollodiumemulsionen verwendet wird.

Lithiumbromid LiBr, Mol.-Gew, 86,8. Kristallisiert in farblosen, nadelförmigen Kristallen, welche sehr zerfließlich sind und sich in Alkohol sehr leicht lösen; es findet bei der Herstellung von Bromsilberemulsionen Verwendung (randschleierfreie Platten; Homolka[2]).

Lithiumjodid $LiJ + 3H_2O$, Mol.-Gew. 187,8. Kristallisiert ebenfalls in nadelförmigen Kristallen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen. Das Lithiumjodid zersetzt sich am Lichte und wird gelb. Es wurde früher zur Jodierung für Kollodium verwendet.

Lithiumphosphat und Lithiumsulfat finden in der Photographie keine Verwendung. Dagegen wurde das Lithiumammoniumchromat (siehe Chrom) ähnlich dem Ammoniumbichromat in der Chromatphotographie benutzt, dürfte aber wohl keinen Vorteil gegenüber dem gebräuchlichen Ammoniumbichromat haben.

Ammonium-Verbindungen.

Die Atomgruppe NH_4, Mol.-Gew. 18, verbindet sich mit Säuren zu Salzen, in denen sie die Rolle eines einwertigen Metalles spielt, weshalb wir dieselben an dieser Stelle anführen wollen.

Ammoniumkarbonate. Das gewöhnlich im Handel vorfindliche Salz ist das sogenannte „anderthalbfach-kohlensaure Ammoniak“ $3NH_3 . 2CO_2 . OH2$, Mol.-Gew. 157. Dieses Salz kann als eine Verbindung des primären Salzes NH_4HCO_3 mit karbaminsaurem Ammonium NH_2COONH_4 aufgefaßt werden. Es bildet sich bei der trockenen Destillation von Knochen, Horn, Klauen, Harn usw. (Hirschhornsalz) und wird durch Erhitzen von Salmiak mit Kreide im grossen dargestellt. Das Salz bildet weiße durchscheinende

1) Eders Jahrb. d. Phot. f. 1891, S. 479.
2) Phot. Rundschau 1906, S. 145.

Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen und sich in Wasser leicht lösen. An der Luft verwittern dieselben und bedecken sich mit einer weißen Kruste primären Salzes. (Ein derartiges Präparat ist bei Herstellung von Entwicklern nicht zu benutzen, sondern nur frisches Salz.) Durch Behandeln des käuflichen Salzes mit Ammoniak erhält man das sekundäre (neutrale), sehr unbeständige Salz $(NH_4)_2CO_3$. Das käufliche Ammoniumkarbonat wird verwendet, um das Reifen des Bromsilbers in Gelatineemulsion zu beschleunigen (insbesondere wenn es sich um die Herstellung von extra rapiden Emulsionen handelt, leistet es gute Dienste), ferner in Entwicklern statt Soda oder Pottasche (Pyrogallolentwickler — im Hydrochinonentwickler für hellgefärbte Silberbilder, Valenta[1]), als Zusatz zu Fixierbädern (Konservierung der Weißen), endlich analog wie Ammoniak zum Räuchern von Chlorsilberauskopierpapieren, um brillantere Kopien zu erzielen.

Prüfung. Das käufliche Ammoniumkarbonat enthält nach C. Krauch zuweilen Jod und Thiosulfat. Die mit etwas Silbernitrat versetzte Lösung darf keine weiß- oder schwärzliche Trübung zeigen.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammonium) NH_4NO_3, Mol.-Gew. 80. Farblose, zerfließliche Kristalle, welche sich beim Erhitzen leicht in Wasser und Stickstoffmonoxyd N_2O zersetzen. Die Lösung des Salzes in Wasser löst Silberoxyd. Es wurde von A. Lainer als Zusatz zu Blitzpulver empfohlen[2]) und wird zuweilen dem Kollodium zugesetzt.

Ammoniumchlorid (Salmiak, Chlorammonium) NH_4Cl, Mol.-Gew. 53,5. Wird aus dem Ammoniakwasser der Gasfabriken hergestellt. Es bildet, wie es im Handel vorkommt, gewöhnlich kristallinische, faserige, schalenförmige Stücke, während das chemisch reine Produkt ein Kristallmehl darstellt. Es läßt sich sublimieren; das rohe Handelsprodukt wird auf diese Art von nichtflüchtigen Verunreinigungen befreit. Das Ammoniumchlorid verdampft beim Erhitzen, und der Dampf dissoziiert, indem NH_3 und HCl entstehen. Beim Abkühlen vereinigen sich dieselben wieder zu Chlorammonium. Die Reaktion:

$$NH_3 + HCl \rightleftarrows NH_4Cl$$

ist also eine umkehrbare.

Wasser löst bei Siedehitze gleiche Teile Salmiak; Wasser von gewöhnlicher Temperatur (15 °) löst ihn im Verhältnisse von 3 : 1. Kalter Alkohol löst 12—15 % Salmiak, während warmer Alkohol von 60 ° C ungefähr ein Drittel seines Gewichtes aufzulösen vermag.

Die wässerige konzentrierte Lösung von Salmiak löst genügend Chlorsilber auf, um als Fixiermittel für mit Palladium getonte Chlorsilberpapierbilder verwendet werden zu können, in welchem Falle reine Weißen erhalten werden.

Der Salmiak wird wegen seiner leichten Löslichkeit in Wasser vielfach statt Chlornatrium zum Vorpräparieren (Salzen) photo-

1) Phot. Korresp. 1915, S. 58.
2) Phot. Korresp. 1899, S. 33.

graphischer Papiere (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier u. a.) verwendet. Er dient ferner als Chlorid bei Herstellung von Chlorsilbergelatineemulsionen, als die fixierende Wirkung beschleunigender Zusatz zu Tonfixier- und Fixierbädern; auch bei Herstellung galvanischer Bäder findet er Anwendung.

Prüfung. Salmiak darf, am Platinbleche erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen; wenn man die Lösung mit Ferrozyankalium versetzt und schüttelt, soll kein blauer Niederschlag (Gegenwart von Eisen) entstehen; Chlorbarium darf in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung keinen weißen Niederschlag von Bariumsulfat (Anwesenheit von Schwefelsäure) geben.

Ammoniumbromid (Bromammonium) NH_4Br, Mol.-Gew. 98. Farblose, würfelförmige Kristalle von scharf salzigem Geschmacke, welche sehr hygroskopisch sind und sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol (1 : 32 Alkohol), sehr schwer in Aether lösen. Wird an der Luft und im Lichte gelblich und gibt beim Kochen in wässeriger Lösung NH_3 ab, wobei die Lösung sauer wird (Eder). Das Ammoniumbromid wird bei Herstellung von Kollodiumemulsionen, ferner als klarhaltender Zusatz zu gewissen Entwicklern, und als Bromid in der Gelatineemulsionfabrikation benutzt, wo es insbesondere bei Siedeemulsionen sehr gut wirkt, indem es die Emulsion schleierfreier erhält als Bromkalium.

Prüfung. Verunreinigt ist das käufliche Bromammonium zuweilen durch Kaliumbromid, Kaliumbromat, Ammoniumchlorid. Zur Prüfung wird ein Teil des Salzes am Platinbleche erhitzt, ein Rückstand beweist die Anwesenheit fester Bestandteile. Ein anderer Teil wird in Wasser gelöst; die Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure gelblich: Anwesenheit von Bromaten. Die schwach salpetersaure Lösung von etwa 1 g des Salzes gibt mit einem Tropfen einprozentiger Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag, der sich in Ammoniak leicht löst: Anwesenheit von Salmiak.

Ammoniumjodid (Jodammonium) NH_4J, Mol.-Gew. 145, ist ein farbloses, unbeständiges Salz, welches an der Luft und im Lichte durch Jodabscheidung sich färbt und sehr hygroskopisch ist. Wird als Jodierungssalz im nassen Kollodiumverfahren verwendet, da es sich leicht in Alkohol (1 : 9) und Alkohol-Aether (1 : 20) löst und das Kollodium sehr empfindlich macht.

Prüfung. Das im Handel erscheinende Präparat ist öfters durch einen Gehalt an Ammoniumkarbonat, Ammoniumsulfat und nichtflüchtige Bestandteile (Eisen) verunreinigt. Das reine Salz darf, am Platinbleche erhitzt, keinen Rückstand geben. Die Anwesenheit von Ammoniumkarbonat läßt sich mit Chlorkalziumlösung und etwas Ammoniak nachweisen (weißer Niederschlag).

Ammoniumthiosulfat $3(NH_4)_2S_2O_3 + H_2O$, Mol.-Gew. 462. Zerfließliche Kristalle, welche sich in Wasser sehr leicht lösen, es wird durch Umsetzung von Bariumthiosulfat mit Ammoniumkarbonat oder -sulfat erhalten. Ueber die Darstellung von technischem Ammoniumthiosulfat siehe das D. R.-Patent 202502 und 202503.

Ammoniumthiosulfat eignet sich als Fixiermittel an Stelle des Fixiernatrons; es fixiert schneller als das Natriumsalz, kann aber wegen seiner Zerfließlichkeit nicht gut direkt verwendet werden. Man bringt deshalb ein Gemenge von Natriumthiosulfat mit Chlorammonium, welches infolge seiner Zusammensetzung durch Umsetzung Ammoniumthiosulfat beim Lösen bildet und deshalb rasch fixiert, in den Handel[1]). Zur Herstellung von Tonfixierbädern empfahl es Labarre[2]).

Ammoniumsulfit (schwefligsaures Ammonium) $(NH_4)_2SO_3$, Mol.-Gew. 116. Farblose, laugenhaft schmeckende Kristalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind; die Lösung reagiert stark alkalisch und gibt beim Erhitzen Ammoniak ab, wobei das saure Salz NH_4HSO_3 entsteht.

Ammoniumsulfit kann in der Photographie als Zusatz zum Pyroammoniakentwickler sowie auch zum Schwärzen der mit Quecksilberchlorid verstärkten Bromsilbergelatinenegative an Stelle von Natriumsulfit benutzt werden.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammonium) $(NH_4)_2SO_4$, Mol.-Gew. 132. Farblose, luftbeständige Kristalle, welche beim Neutralisieren von Ammoniak mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung entstehen.

Ammoniumpersulfat (überschwefelsaures Ammonium) $(NH_4)_2S_2O_8$, Mol.-Gew. 228) wird heute fast allgemein an Stelle des Kaliumpersulfates (siehe S. 66) verwendet. Es wird durch Elektrolyse einer Lösung von saurem Ammoniumsulfat (NH_4HSO_4) gewonnen und bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle (1 Teil des Salzes löst sich in 2 Teilen Wasser), welche etwas hygroskopisch sind. Das Ammoniumpersulfat zersetzt, wie alle löslichen Persulfate, bei Gegenwart von Substanzen, welche sich leicht mit Sauerstoff zu verbinden vermögen, Wasser, wobei der Wasserstoff gebunden und Sauerstoff frei wird:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + O.$$

Ferrosalze werden dabei in Ferrisalze, Natriumthiosulfat wird in tetrathionsaures Natrium, Chromsalze werden in Chromsäure bzw. Chromate umgewandelt. Von der zweiten Reaktion wird zur Zerstörung des Fixiernatrons Gebrauch gemacht. Die letzte Reaktion kann zur Bestimmung von Chrom Verwendung finden[3]). Dieselbe geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$Cr_2O_3 + 3(NH_4)_2S_2O_8 + 3H_2O = 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2SO_4 + 2CrO_3.$$

Das Ammoniumpersulfat löst verschiedene Metalle, wie z. B. Eisen, Kobalt, Kupfer, Zink, Aluminium, Nickel, Silber u. a.; Gold und Platin werden nicht angegriffen. Man kann dieses Verhalten des Ammoniumpersulfates zur Unterscheidung echter Platindrucke von

1) Schnellfixiersalz der Berl. Aktienges. f. Anilinfabr. und der Firma K. Seib in Wien. Siehe a. Fixierbäder, S. 77.
2) Phot. Arch. 1892, S. 374.
3) Namias, Bull. della Soc. Phot. Ital. 1898, S. 293.

platingetonten Silberbildern, ferner goldgetonter von blei (schwefel-) getonten Silberbildern benutzen.

Wenn man eine Lösung von Silbernitrat oder eines anderen löslichen Silbersalzes mit Ammoniumpersulfatlösung versetzt, entsteht zunächst ein weißer Niederschlag von Silberpersulfat, welches dann in Silbersulfat und Silberperoxyd übergeht (Namias[1]). Nach H. Marschall[2]) wird aus einer Lösung von Ammoniumpersulfat in Ammoniak bei Zusatz von Silbernitrat Stickstoff abgeschieden:

$$3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2.$$

A. und L. Lumière[3]) fanden die für den Photographen sehr wichtige Tatsache, daß Lösungen von Ammoniumpersulfat zu kurz belichtete und zu lange entwickelte Negative, welche klecksige Schatten besitzen, in der Weise abschwächen, daß die dunkelsten Stellen aufgehellt werden, während die Halbtöne bei richtiger Leitung des Prozesses intakt bleiben. Die Genannten erklären diese merkwürdige Erscheinung in der Weise, daß in der Schicht zuerst ein Doppelsalz $SO_4{<}^{Ag}_{NH_4}$ entsteht, welches, wenn es an der Oberfläche des Bildes mit viel Ammoniumpersulfatlösung, in welche man das abzuschwächende Negativ eingelegt hat, in Berührung kommt, sofort reduziert wird. Diese Reaktion macht sich besonders an der äußersten Partie der Gelatineschicht geltend, da eben hier das zum Zustandekommen derselben nötige Persulfat vorhanden ist, während die Menge des Persulfates beim Fortschreiten in die Tiefe der Schicht (da die Bildung des Silberdoppelsalzes fortwährend stattfindet) immer kleiner wird. Die tieferen Partien der Schicht geben also Silber ab, werden abgeschwächt, während die an der Oberfläche befindlichen Partien naturgemäß nicht oder wenig abgeschwächt werden; daher kommt es, daß z. B. ein Oberflächenschleier, wie er bei starken Ueberexpositionen aufzutreten pflegt, durch Ammoniumpersulfatlösung nicht leicht zerstört wird[4]). Dieses Verhalten des Ammoniumpersulfates ist nach Stenger und Heller[5]) von der Beschaffenheit des zur Auflösung verwendeten Wassers abhängig. Die Wirkung wird durch die Gegenwart kleiner Mengen Natriumchlorid bedingt; sie empfehlen daher für den Persulfatabschwächer folgende Vorschrift: 2 g Ammoniumpersulfat werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und 2,5 ccm einprozentige Kochsalzlösung zugesetzt.

A. und L. Lumière empfahlen zur Abschwächung mit Ammoniumpersulfat eine fünfprozentige Lösung dieses Präparates in (gewöhnlichem) Wasser zu verwenden und, wenn man die Abschwächung zu unterbrechen wünscht, das Negativ in eine Auflösung von Natriumsulfit zu legen, worauf es gewaschen wird. Ein Zusatz

1) Phot. Chemie, S. 324. Halle a. S. 1907.
2) Chem. Zentralbl. 1901 (I), S. 559.
3) Phot. Korr. 1898, S. 466.
4) Die Richtigkeit dieser Erklärung wird von verschiedener Seite bezweifelt, ohne daß eine einwandfreie Erklärung gegeben wird. Siehe Namias a. a. O.
5) Zeitschr. f. wissenschaftl. Phot. 1910, S. 73.

von Rhodanammonium hat zur Folge, daß der Abschwächer kontrastreicher wirkt (S. C. Puddy[1]).

Das Ammoniumpersulfat ist ein gutes Mittel zur Zerstörung von Gelbschleier bei Negativen, zu welchem Zweck man eine ein- bis zweiprozentige Lösung anwendet und selbe 5—10 Minuten wirken läßt (Namias[2]). Um dabei zu vermeiden, daß eine stärkere Abschwächung stattfindet, wendet Namias eine schwach alkalisch gemachte Lösung von Ammoniumpersulfat an. Ammoniumpersulfat mit wenig Ammoniakzusatz zerstört Spuren von Fixiernatron, ohne das Silberbild merklich anzugreifen, während es bei Gegenwart von Säuren rasch abschwächend wirkt (Hauberrisser[3]). Auch mit Sublimat verstärkte Negative lassen sich mit Ammoniumpersulfat abschwächen, und es sind besonders jene Negative, welche mit Sulfit geschwärzt wurden, hierzu gut geeignet. In diesem Falle wird das Quecksilber des Bildes nach der Gleichung:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + Hg = HgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

in Quecksilbersulfat übergeführt (Namias a. a. O.).

Nach Liesegang[4]) eignet sich das Ammoniumpersulfat zur Erzeugung eines Gelatinereliefs auf Silbergelatinebildern. Man bringt dieselben (Bromsilberbilder, Aristobilder usw.) in eine gesättigte, 14 Tage alte Auflösung des Salzes, in welcher sie vollkommen ausbleichen. Taucht man sie dann in warmes Wasser, so lösen sich die ursprünglich schwarzen Stellen auf, während die anderen stehen bleiben, und man erhält ein Relief. Ammoniumpersulfat eignet sich auch gut zur Entfernung jener Braunfärbung der Hände, welche beim Arbeiten mit Pyrogallolentwicklern auftritt. Es kann auch bei Herstellung von Blitzpulvermischungen (Gemenge von Magnesium oder Aluminiumpulver mit sauerstoffabgebenden Substanzen) verwendet werden, und haben solche Mischungen den Vorteil der Gefahrlosigkeit vor jenen, bei denen z. B. Kaliumchlorat zur Anwendung kommt. Wegen seines Verhaltens zu Chromoxyd, das es leicht zu Chromsäure oxydiert, wird es zur Abschwächung überkopierter Chromatschichten empfohlen. Ferner eignet sich eine Lösung des Salzes wegen deren Fähigkeit, Metalle zu lösen, als Aetzmittel für Zinklischees; das Ammoniumpersulfat nähert sich bezüglich seiner Wirkung dem Eisenchlorid, welches für Emailautotypie vorgeschlagen wurde. Es ist auch ein gutes Aetzmittel für Aluminium und greift insbesondere in alkalischer Lösung Kupfer ohne Gasentwicklung an. Namias[5]) fand endlich, daß braungewordenes Chlorsilbergelatinepapier durch Eintauchen in eine schwach ammoniakalische Lösung des Salzes wieder weiß und nach dem Trocknen brauchbar werde.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$, Mol.-Gew. 68, ist eine Verbindung, welche durch direkte Vereinigung von Ammoniak mit

1) Phot. Mitt., Bd. 37 (1900), S. 157.
2) Phot. Korr., Bd. 36 (1899), S. 86, 144, 216.
3) Das Atelier d. Phot., Bd. 8 (1901), S. 96.
4) Phot. Korr., Bd. 35 (1898), S. 561.
5) Bull. della Soc. Phot. Ital. 1898, S. 293, und Phot. Korr. 1899, S. 218, Eder, Jahrb. f. Phot. 1901, S. 106.

Schwefelwasserstoff bei niederer Temperatur entsteht und sich rasch zersetzt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aetzammoniak erhält man eine schwach gelbliche Lösung, welche sich beim Stehen gelb färbt. Diese Lösung enthält in frischem Zustande Ammoniumsulfhydrat $(NH_4)SH$, welches sich durch die Bildung von Polysulfiden mit der Zeit gelb färbt.

Die Lösung wird im Laboratorium verwendet und kurz als Schwefelammonium bezeichnet.

Das Schwefelammonium bildet mit vielen Metallsalzen Sulfide, von denen einige eine braune bis schwarze Farbe besitzen, wie z. B. Schwefelsilber; aus diesem Grunde wird das Schwefelammonium zum Verstärken von Negativen[1]) im nassen Kollodiumverfahren, zur Tonung von Silberkopien usw. verwendet. Schwefelammonium wirkt abschwächend auf feinkörnige Silberbilder (Chlorsilber-, Chlorbromsilberbilder, kornlose Bromsilberbilder), während gewöhnliche Bromsilberbilder nicht angegriffen werden. Die Analyse ergab, daß das entstandene Produkt ein sehr blaßgelb gefärbtes Schwefelsilber ist, welches einen höheren Schwefelgehalt besitzt, als der Formel Ag_2S entspricht (Valenta[2])). Bei Verarbeitung der Silberrückstände wird Schwefelammonium zuweilen zur Fällung des Silbers als Schwefelsilber benutzt. Der Chemiker benutzt es als wichtiges Reagenz zur Trennung gewisser Gruppen von Verbindungen.

Metalle der Erdalkalien.

Kalzium, Barium, Strontium.

Die Metalle dieser Gruppe sind im freien Zustande sehr leicht oxydierbar und kommen deshalb in der Natur nur im gebundenen Zustande vor.

Kalzium.

Symb. = Ca. Atomgewicht = 40,07 (40).

Ist in seinen Verbindungen einer der verbreitetsten Körper der Erde. Es ist zweiwertig und gibt mit den meisten Säuren wasserlösliche Salze, von denen die flüchtigen die Flamme orangerot färben. Das metallische Kalzium wird heute auf elektrolytischem Wege im grossen dargestellt; es ist ein gelbweißes, hartes Metall (spez. Gew. 1,52), welches sich an der Luft oberflächlich mit einer Oxydschicht bedeckt. Es schmilzt bei 800 ° C. In Form von Spänen analog dem Magnesiumpulver verwendet, gibt es ein sehr aktinisches Licht (Lennier und Charke[3])).

1) Hierzu eignet sich fast farbloses Schwefelammonium am besten, stark gelbes gibt fleckige Platten.
2) Phot. Korr., Bd. 38, 1901, S. 303.
3) Phot. Ind. 1905, S. 295.

Beim Glühen des Karbonates, welches als Kalkstein ganze Gebirge zusammensetzt, entweicht CO_2 und es bleibt Kalziumoxyd (Kalk, Kalkerde, gebrannter Kalk, ungelöschter Kalk) CaO, Mol.-Gew. 56, zurück. Derselbe bildet weiße Stücke, welche sehr schwer schmelzbar sind, so daß sie selbst der Einwirkung des Knallgasgebläses widerstehen.

Mit Kohle gemengt, der Hitze des elektrischen Ofens ausgesetzt, bildet sich daraus Kalziumkarbid CaC_2; dasselbe stellt eine graue Masse dar und liefert, mit Wasser befeuchtet, Azetylengas: $CaC_2 + H_2O = CaO + C_2H_2$.

Besprengt man Kalk mit Wasser, so erhitzt sich derselbe und zerfällt zu einem feinen weißen Pulver von Kalziumhydroxyd (Aetzkalk, Kalkhydrat, gelöschter Kalk) $Ca(OH)_2$, Mol.-Gew. 74, welches mit wenig Wasser einen dicken weißen Brei, der, mit Sand gemischt, den Mörtel gibt, mit mehr Wasser eine milchige Flüssigkeit (Kalkmilch) liefert; in viel Wasser löst sich der Aetzkalk (Kalkwasser). Kalziumhydroxyd in wässeriger Lösung reagiert alkalisch; es löst sich ziemlich schwer in Wasser, während es in Zuckerlösung, Glyzerin sowie bei Gegenwart von Kochsalz oder Salmiak weit löslicher ist. Kalkwasser kann an Stelle der kohlensauren Alkalien bei Herstellung einiger Entwickler verwendet werden. Aus der Luft zieht der Aetzkalk leicht CO_2 an und verwandelt sich in das Karbonat.

Kalziumkarbonat (kohlensaurer Kalk, kohlensaures Kalzium) $CaCO_3$, Mol.-Gew. 100, findet sich in der Natur als Doppelspat, Kalkspat, Kalkstein, Marmor, Kreide. Der durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem Karbonate erhaltene kohlensaure Kalk ist ein sehr zartes weißes Pulver, welches als feines Poliermittel für Metalle (Silber, Kupfer) verwendet wird. Kalziumkarbonat löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser und scheidet sich beim Stehen dieser Lösung, wenn die Kohlensäure entweicht, wieder aus. Durch Säuren wird Kalziumkarbonat unter Entweichen von CO_2 zersetzt:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2.$$

Der Solnhofener Kalkschiefer, welcher hauptsächlich aus Kalziumkarbonat besteht, wird in der Lithographie verwendet. Kalkschiefer und einige ähnliche französische Steine haben ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges Gefüge und sind dabei porös genug, um die Zeichenfarbe oberflächlich eindringen zu lassen. Der Solnhofener Stein ist das beste Material für die Zwecke des Lithographen; er enthält neben Kalziumkarbonat gewisse Mengen von Ton und Kieselsäure; man verlangt von den guten Sorten, daß sie ein vollkommen gleichförmiges Gefüge zeigen, eine gewisse Härte und keine Kalk- oder Kieseladern besitzen. Die besten Steine haben eine hellgraugelbe bis grünliche Färbung, weichere Sorten sind gelblich.

Der Stein wird zum Gebrauche geschliffen und soll dann an der Oberfläche ein gleichförmiges Korn aufweisen. Wird auf dem

Stein entweder mit lithographischer Tusche oder Kreide[1]) oder mit Umdruckfarbe ein Bild hergestellt, so dringen diese Farben infolge der Porosität des Steines in denselben ein. Beim Behandeln des Steines mit einer mit Salpetersäure oder Phosphorsäure angesäuerten Gummilösung werden nur jene Stellen desselben, welche nicht geschützt sind, geätzt. Die Gummilösung dringt überdies in die Poren des Steines ein und das Gummi, welches sich in denselben befindet, wird vom Steine ziemlich hartnäckig festgehalten. Wenn man nach dem Entfernen der auf der Oberfläche befindlichen eingetrockneten Gummischicht etwas Terpentinöl auf den feuchtgehaltenen Stein bringt, löst dieses die fette, an der Oberfläche befindliche Zeichnung auf; befeuchtet man nun den Stein und walzt mit Druckerschwärze ein, so wird die Farbe von allen jenen Stellen abgestoßen, welche eine Gummiätze erhalten haben. Das trockene Gummi in den Poren quillt beim Ueberfahren des Steines mit einem feuchten Schwamme auf, wodurch beim darauffolgenden Einwalzen die fette Farbe an den bildfreien Stellen abgestoßen wird und nur an den Bildstellen haftet[2]). Zur Entfernung der Gummischicht kann Zitronen- oder Essigsäure verwendet werden; es ist dies nötig, wenn man Korrekturen oder Zeichnungen am Steine mit lithographischer Tusche nach vorgenommenem Druck machen will. Auch Alaun und Tonerdesulfat werden zu diesem Zwecke benutzt. Der mit Terpentinöl abgewaschene Stein nimmt, wenn man ihn befeuchtet und einwalzt, wieder Farbe an. Um die Zeichnung zu vertilgen, ist es nötig, den Stein auf eine gewisse Tiefe abzuschleifen, was eine zeitraubende Arbeit ist.

Bei nicht zu großen Auflagen, welche von einem neuen Bilde gedruckt werden sollen, kann man das Schleifen des Steines durch Behandlung desselben mit den sogenannten Steinschleifpräparaten (aus Wasser, Aluminiumsulfat und Essigsäure bzw. Salpetersäure bestehende Flüssigkeiten) umgehen. Durch diese Behandlung wird das Bild so weit vernichtet, daß es wenigstens bei einer Anzahl von Drucken nicht zum Vorschein kommt, wenn es auch bei großen Auflagen wieder erscheinen würde.

Die Photolithographie bezweckt die Uebertragung der photographischen Bilder auf den Stein, was gewöhnlich mittels des Umdruckverfahrens geschieht (siehe dieses).

Feinst gepulvertes Kalziumkarbonat (Schlämmkreide) wird als Poliermittel und als Zusatz zu Goldtonbädern verwendet.

Kalziumsulfat (Gips, schwefelsaures Kalzium) $CaSO_4$, Mol.-Gew. 136, findet sich in der Natur in mächtigen Lagern als wasserhaltiger Gips, seltener als Alabaster. Durch gelindes Erhitzen dieser Materialien gehen dieselben unter Abgabe von Wasser in gebrannten Gips über, welcher die Eigenschaft besitzt, mit Wasser

1) Lithographische Tusche, wie selbe zum Zeichnen auf Stein benutzt wird, besteht aus Seife, Talg, Wachs, Schellack und Kienruß (Lemercier).

2) Siehe C. Kampmann: „Seife und Gummi und deren Rolle im lithographischen Druckverfahren", Phot. Korr. 1895, S. 69.

zu einem Brei angerührt, das letztere rasch zu binden, wodurch $CaSO_4 + 2H_2O$ entsteht und die Masse fest wird (Verwendung des Gipses zu Abgüssen in der Galvanoplastik, welche dann durch das Graphitieren leitend gemacht werden). Durch starkes Erhitzen geht der wasserhaltige Gips in wasserfreies $CaSO_4$ über. Dieses Produkt besitzt nicht mehr die Eigenschaft, Wasser aufzunehmen (totgebrannter Gips); es wird feingemahlen als Füllstoff für Papier (Annaline) verwendet. Der auf künstlichem Wege durch Fällung eines löslichen Kalksalzes mit einem ebensolchen Sulfat als kristallinisches Pulver erhaltene Gips ist in Wasser schwer (1 : 414), in Alkohol nicht löslich.

Kalziumsulfit (schwefligsaures Kalzium) $CaSO_3$, Mol.-Gew. 120. Dieses schwer lösliche Salz wird in der Photographie nicht verwendet, wohl aber kann das saure Salz, Kalziumbisulfit, an Stelle von Natriumsulfit zur Konservierung von Hydrochinonlösungen bei der Herstellung eines Entwicklers für Diapositive benutzt werden (Loehr).

Kalziumnitrat (salpetersaures Kalzium, Saliter) $Ca(NO_3)_2$, Mol.-Gew. 164, ist ein zerfließliches Salz, welches u. a. bei der Herstellung gewisser photographischer Präparate (Chlorsilberkollodiumauskopieremulsionen) durch Doppelumsetzung des Chlorides mit einem Nitrate, z. B. Kalziumchlorid und Silbernitrat, entsteht. Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und wirkt in Kollodiumemulsionen für den Auskopierprozeß auf den Ton der Kopien und den Charakter derselben ein, indem es die Papiere bläulich und kräftiger kopieren macht, welch letztere Eigenschaft auch anderen Nitraten, wie Strontiumnitrat, zukommt, wenn sie in der Emulsion sind. Kalziumnitrat erhöht die Klebekraft von Gummilösungen bedeutend.

Kalziumchlorid (Chlorkalzium) $CaCl_2$, Mol.-Gew. 111. Wird durch Auflösen von Kalk oder Marmor in Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes als poröse Masse $CaCl_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 147, erhalten, welche sehr hygroskopisch ist und mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht. Das aus reinem Kalziumkarbonat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation erhaltene Chlorkalzium enthält $6H_2O$. Es wird zur Herstellung von Chlorsilberemulsionen für den Auskopierprozeß benutzt und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, während das körnige, entwässerte, nicht chemisch reine Produkt zum Trocknen von Leimschichten im Woodburyprozeß, zum Trockenhalten von Platinpapier bei dessen Aufbewahrung in Blechbüchsen usw. dient.

Prüfung. Reines Chlorkalzium soll nicht alkalisch reagieren, es soll sich in 10 Teilen Alkohol völlig klar lösen und weder mit gelbem Blutlaugensalz einen blauen, noch mit Ammoniak einen rotbraunen, gallertigen Niederschlag geben (Eisengehalt).

Chlorkalk (Kalziumhypochlorit, unterchlorigsaures Kalzium) $Ca<^{OCl}_{Cl}$, Mol.-Gew. 127. Der Chlorkalk ist als ein gemischtes Salz der unterchlorigen und der Salzsäure aufzufassen;

er wird dargestellt, indem man einen Strom von Chlorgas über frischbereiteten pulverigen Aetzkalk leitet. Lockere weiße, an der Luft zerfließliche Masse, welche sich in Wasser unvollkommen löst und stark nach Chlor riecht. Chlorkalk wird in wässeriger Lösung als Bleichmittel für verschiedene Fasern, Papierstoff usw. verwendet. In der Photographie dient Chlorkalk zum Ansatze von Goldtonbädern, zur Abschwächung von Platinbildern (G. R. Johnson[1])) und zum Zerstören von Fixiernatron in den Waschwässern. Silberflecke lassen sich durch Behandeln mit Chlorkalk und Auswaschen mit Fixiernatronlösung und Wasser von den Fingern, von Geweben u. dgl. entfernen.

Kalziumbromid $CaBr_2$, Mol.-Gew. 200. Wird durch Einwirkung von Brom (200) auf Phosphor (16) und Kalziumoxyd (75) erhalten. Ausbeute 230 Teile $CaBr_2$ (Klein). Es bildet seidenglänzende Nadeln oder eine weiße amorphe Masse, welche in Wasser oder Alkohol leicht löslich ist. Wegen dieser Löslichkeit wird es zur Herstellung von Bromsilberkollodiumemulsionen ähnlich dem Bromzink verwendet.

Kalziumfluorid (Fluorkalzium) CaF_2, Mol.-Gew. 78, findet sich in der Natur als Flußspat in würfelförmigen, wasserklaren bis violett oder grüngefärbten Kristallen. Die ganz reinen Stücke werden zuweilen in der Optik zur Herstellung von Linsen und Prismen (wegen ihrer Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen) verwendet. Die unreinen Stücke dienen zur Herstellung von Fluorwasserstoff; im feinstgepulverten Zustande findet der Flußspat Verwendung zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten für die Röntgenstrahlen (Winkelmann). Die lichtempfindliche Schicht der Platten, oder besser noch der „Films", wird während der Belichtung mit einer Lage von Flußspatpulver in Kontakt gebracht, wodurch auch jene Röntgenstrahlen, welche die Schicht durchdrungen haben, indem sie in Fluoreszenzlicht umgesetzt werden, noch zur Wirkung gelangen und so der Effekt wesentlich gesteigert wird. Am besten wirkt grüner Flußspat (Eder und Valenta). An Stelle des Flußspates dient auch gepulverter Scheelit (wolframsaurer Kalk[2])).

Kalziumsulfid (Schwefelkalzium, Kalziumsulfuret) CaS, Mol.-Gew. 72. Bildet sich bei der Sodafabrikation nach Leblanc (Sodarückstände). Wird durch Glühen von Kalziumoxyd in schwefliger Säure als farblose, erdige Masse erhalten. Zersetzt sich in feuchter Luft in schweflige Säure, Kalziumkarbonat und Kalziumthiosulfat. Frischbereitetes Kalziumsulfid leuchtet, wenn es in der Sonne belichtet und dann ins Dunkle gebracht wird (Leuchtsteine, Phosphore, Balmains Leuchtfarbe).

Kalziumsulfid mit einem Zusatz von Strontium- und Zinksulfid in Form von Leuchtmasse wird nach dem französischen Patente für R. Bau[3])

1) Phot. Wochenbl. 1904. — Eder, Jahrb. f. Phot. f. 1905, S. 450.

2) Edison konstruierte einen Apparat „Fluoroskop", in welchem er einen Schirm, mit wolframsaurem Kalk überzogen, zum Sichtbarmachen der „Röntgenbilder" benutzt. Phot. Korr. 1896. (Siehe auch „Wolfram" in diesem Buche.)

3) Phot. Ind. 1906, S. 208.

Nr. 356735 (1905) mit Papierstoff verarbeitet und so ein Papier gewonnen, das, dem Licht ausgesetzt, im Finstern leuchtet. Dieses Papier überzieht Bau mit einer Lackschicht und bringt auf diese eine Bromsilbergelatineschicht. Wird dieselbe unter einem Negativ belichtet, das Bild fixiert und gewaschen, so erhält man damit phosphoreszierende Bilder.

Barium.

Symb. = Ba. Atomgewicht = 137,37 (137,4).

Findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur als Verbindung (Schwerspat, Witherit). Barium ist ein zweiwertiges Element, seine löslichen flüchtigen Salze färben die Flamme olivgrün. Mit Sauerstoff existieren zwei Verbindungen, ein Oxyd BaO und ein Superoxyd BaO_2. Das letztere wird zur Herstellung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt (siehe S. 10).

Das Oxyd verbindet sich mit Wasser zu Bariumhydroxyd (Aetzbaryt) $Ba(OH)_2$, welches in Form weißer, stark alkalisch reagierender wasserlöslicher Kristalle in den Handel gelangt.

Bariumnitrat (salpetersaurer Baryt) $Ba(NO_3)_2$, Mol.-Gew. 261,4, ist ein aus kleinen farblosen Kristallen bestehendes Pulver, welches sich in 12 Teilen Wasser von Zimmertemperatur löst; in Alkohol ist es unlöslich.

Das Bariumnitrat dient in wässeriger Lösung (1 : 15) zum Nachweis der Schwefelsäure in silberhaltigen Lösungen; es bildet sich ein weißer Niederschlag von Bariumsulfat, welcher in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist.

Bariumkarbonat (kohlensaurer Baryt, kohlensaures Barium) $BaCO_3$, Mol.-Gew. 197,4, kommt in der Natur als Witherit vor, entsteht, wenn man zur Lösung eines Bariumsalzes kohlensaures Natron fügt; schwerer weißer Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist.

Es wird bei der Herstellung von Goldtonbädern für purpurbraune Töne benutzt, wobei es die freie Säure des käuflichen Chlorgoldes sehr genau abstumpft, indem sich Bariumchlorid bildet.

Der Whiterit ist ein sehr gutes Rohmaterial zur Herstellung von Chlorbarium.

Bariumsulfat (schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Barium, Schwerspat, Permanentweiß, Blanc fixe, Barytweiß, Druckweiß) $BaSo_4$, Mol.-Gew. 233,4, wird durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit Schwefelsäure oder einem Sulfat erhalten.

Weißes kristallinisches Pulver, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren nur sehr schwer löslich.

Durch Versetzen einer Gelatinelösung, welche Chlorbarium gelöst enthält, mit äquivalenten Mengen von Natriumsulfat erhält man eine Emulsion, welche zur Herstellung von Mattscheiben und als Unterguß für Chlor- oder Bromsilbergelatineemulsion dient, um Platten für Diapositive, Stereoskopbilder u. dgl. zu erzeugen, welche ohne Mattscheibe verwendet werden können.

Das Bariumsulfat wird bei Herstellung von Druckfarben für Licht- und Steindruck direkt oder als Substrat für gewisse Farblacke aus Teer-

farbstoffen verwendet. Das „Druckweiß“ ist ein äußerst feines, schweres Pulver, welches in Hütchenform gebracht wird. Es besitzt weniger deckende Kraft als Bleiweiß, eignet sich aber sehr gut zur Herstellung von Mischfarben, da es von schwefelhaltigen Farben nicht verändert wird.

Bariumsulfat wird in feinstpulveriger Form als gefälltes schwefelsaures Barium bzw. als geschlämmter Schwerspat bei Herstellung barytierten Rohpapiers für Bromsilber und Chlorsilberpapiere benutzt. K. Buisson[1]) konstatierte, daß das zum Barytieren des Rohpapiers verwendete schwefelsaure Barium unter Umständen einen reichlichen Gehalt an Schwefelbarium besitzen kann und schreibt diesem Gehalte das rasche Verderben einzelner Zelloidinpapiersorten zu, da die in den Chlorsilberemulsionen enthaltenen organischen Säuren das Schwefelbarium unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff zersetzen. Bariumsulfat dient auch als Bestandteil der Streichmasse für Chromodruckpapiere, d. s. Papiere mit sehr glatter, glänzender Oberfläche, wie selbe für die Zwecke des Steindruckes sowie des Druckes von Autotypien benutzt werden.

Prüfung. Barytweiß für die Zwecke des Chromodruckes, insbesondere aber jenes, welches für Emulsionspapiere verwendet wird, soll frei von Sulfiden sein, was bei Barytweiß, das aus Schwerspat hergestellt wurde, nicht immer der Fall ist. Um zu erkennen, ob Sulfide vorhanden sind, genügt es, eine Probe mit Bleiazetatlösung zu schütteln, wobei keine Graufärbung eintreten darf. Es soll ferner mit zweiprozentigem Leimwasser (Kölnerleim) angerührt und auf Papier gestrichen nach dem Trocknen eine Schicht geben, welche sich bei mäßigem Knittern nicht vom Papier löst.

Bariumchlorid (Chlorbarium) $BaCl_2$, Mol.-Gew. 208,4. Wird durch Auflösen von Bariumkarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation in farblosen, luftbeständigen Kristallen $BaCl_2 + 2H_2O$ erhalten, welche sich in 2,3 Teilen Wasser bei 15 ° C lösen, während es in absolutem Alkohol unlöslich ist. Es schmeckt salzig-bitter und ist giftig.

Chlorbarium dient zum Nachweise der Schwefelsäure in Verbindungen, welche kein unlösliches Chlorid bilden, man löst die zu prüfende Substanz in Salzsäure, verdünnt mit Wasser und setzt einige Tropfen Chlorbariumlösung zu. Ein entstehender weißer Niederschlag deutet auf die Gegenwart von Schwefelsäure.

Gelatine löst sich in Bariumchloridlösungen, weshalb die Anwesenheit dieses Salzes in Gelatineemulsionen zu vermeiden ist, da sonst die Schicht sich in den Bädern leicht vom Glase ablöst (Lumière[2])).

Bariumjodid BaJ_2, Mol.-Gew. 391,2, wird durch Behandeln von Bariumsulfid mit Jod dargestellt. Farbloses, leicht zersetzliches Salz. Es kristallisiert mit 2 und mit 7 H_2O. Das erstere ist luftbeständig, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es wurde von G. T. Harris an Stelle der gebräuchlichen Jodsalze zur Herstellung von jodsilberhaltigen Bromsilbergelatineemulsionen empfohlen[3]).

Bariumsulfid (Schwefelbarium) BaS, Mol.-Gew. 169,4. Zum Zwecke der Darstellung dieses Körpers wird Schwerspatpulver mit Steinkohlenpech oder mit Kohlenpulver und Teer gemischt, geglüht, mit Wasser zu Zylindern geformt und zwischen Kohlen-

1) Phot. Wochenbl. 1906, S. 62.
2) Phot. Korr. 1890, S. 421.
3) Phot. Ann. 1898, S. 140.

pulver geglüht. Es zersetzt sich mit Wasser und wird zur Brauntonung (Schwefeltonung) gebleichter Silberbilder verwendet. Durch Behandeln von Bariumsulfid mit Salzsäure erhält man Chlorbarium (Fabrikation aus Schwerspat). — Die Leuchtsteine, welche orangefarben phosphoreszieren, bestehen aus Schwefelbarium.

Strontium.

Symb. = Sr. Atomgewicht = 87,63 (87,6).

Strontium kommt nur in wenigen Mineralien (Strontianit, Cölestin) gebunden an Kohlensäure und Schwefelsäure in der Natur vor; seine Verbindungen werden analog den Bariumsalzen erhalten, sind meist farblos und färben, wenn sie wasserlöslich sind, die Flamme eines Bunsenbrenners oder die Weingeistflamme intensiv rot. Das Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$ wird deshalb als die Flamme färbender Zusatz zu Magnesiumblitzpulvern bzw. Zeitlichtgemischen verwendet. Die kristallisierten Verbindungen des Strontiums sind mit jenen des Bariums isomorph (gleichgestaltet).

Strontiumchlorid, Chlorstrontium $SrCl_2$, Mol.-Gew. 158,6, wird aus dem in der Natur vorfindlichen Strontiumkarbonat (Strontianit) durch Lösen desselben in Salzsäure und Verdampfen der Lösung zur Kristallisation in farblosen, hexagonalen Kristallen $SrCl_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 266,6, erhalten, welche sich in Wasser sehr leicht und leicht in Alkohol lösen. Das Salz gibt beim Erhitzen Wasser ab und geht in ein weißes, hygroskopisches Pulver über (wasserfreies Salz).

Sowohl das kristallisierte wie das wasserfreie Salz werden bei Herstellung von Chlorsilberkollodiumemulsionen benutzt. 13,3 Teile des ersteren entsprechen 7,9 Teilen des wasserfreien Salzes.

Strontiumbromid $SrBr_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 355,4. Farblose, nadelförmige Kristalle, welche beim Erhitzen das Kristallwasser abgeben und sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen. Wird zur Herstellung von Kollodiumemulsionen benutzt.

Strontiumjodid SrJ_2, Mol.-Gew. 341,4, kommt als wasserfreies Salz in unregelmäßigen Stücken von gelblich-weißer Farbe in den Handel. Es ist leicht in Wasser sowie in Alkohol löslich und und lichtempfindlich.

Man benutzt es als Jodierungssalz im nassen Kollodiumverfahren, es macht das Kollodium sehr empfindlich und gibt klare, kontrastreiche Matrizen.

Die Sulfide des Kalziums, Bariums und Strontiums, wie selbe durch Reduktion der Sulfate mit Kohle und durch Glühen der Karbonate mit Schwefel erhalten werden, besitzen die Eigenschaft, mit verschiedenem Lichte zu phosphoreszieren, wenn sie unter Beobachtung gewisser Vorschriftsmaßregeln hergestellt werden. Durch Reduktion von Strontiumsulfat im Wasserstoffstrome erhält man intensiv grün, blau, violett und rötlich fluoreszierende Leuchtsteine. Auch durch Glühen der Karbonate mit Schwefel werden

Leuchtsteine erhalten. Die Leuchtfarbe, welche zur Belichtung der Bromsilbergelatineplatten im Warnerkeschen Sensitometer dient, sowie jene, welche in der „Luminographie“ [1]) Verwendung findet, besteht aus einem Gemisch von Sulfiden, welches mittels eines Verdickungsmittels zwischen zwei Glasplatten eingekittet bzw. auf Karton aufgetragen ist. Sie enthalten neben den Sulfiden der Erdalkalimetalle noch geringe Mengen von K, Na, Li, Rb, Bi[2]).

In die Gruppe der Erdalkalimetalle gehört auch das von Herrn und Frau Curie entdeckte Element Radium (siehe Uran).

Glas.

Das Glas ist ein durch Schmelzen erhaltenes und erstarrtes amorphes Gemenge verschiedener Silikate, in welchen zumeist Alkali- und Kalziumsilikate die Hauptbestandteile sind. Die im Handel vorfindlichen Glassorten lassen sich, wenn man die chemische Zusammensetzung als Einteilungsgrund gelten läßt, in mehrere Gruppen bringen.

1. Kalium-Kalziumglas (böhmisches Kristallglas) ist fast völlig farblos, äußerst streng flüssig, hart und gegenüber dem Einflusse von chemischen Agenzien sehr widerstandsfähig. Es wird zur Erzeugung von Luxuswaren, als Spiegelglas und für manche chemische Geräte verwendet. Das englische Crownglas ist auch ein Kalikalkglas.

2. Natrium-Kalziumglas (französisches Glas, Fensterglas) ist viel leichter schmelzbar, zeigt in dicken Schichten eine bläuliche Farbe; es wird zur Herstellung von Fensterscheiben, photographischen Platten, chemischen Gerätschaften usw. verwendet.

3. Kalzium-Bleiglas (Flintglas, Kristallglas, Bleiglas), leicht schmelzbar, von hohem Lichtbrechungsvermögen und wird deshalb zu optischen Zwecken und zu Luxusgegenständen verwendet (englisches Glas).

4. Grünes Glas (Bouteillenglas) ist ein Gemisch verschiedener Silikate und hat eine mehr oder weniger dunkelgrüne bis braune Farbe.

Fast alle farblosen Gläser ändern im Lichte ihre Farbe, welche Erscheinung bereits Faraday 1823 beobachtete. Insbesonders manganhaltige Gläser sind empfindlich und färben sich unter dem Einflusse ultravioletten Lichtes violett. Aehnlich dem ultravioletten Lichte wirken Röntgen- und Radiumstrahlen.

Gefärbte Gläser erhält man durch Zusatz von gewissen Metalloxyden zu den Glasflüssen.

Für photographische Zwecke werden rote und gelbe Gläser als Dunkelkammerscheiben sowie als Lichtfilter bei orthochromatischen

---

1) Darunter versteht man ein Verfahren zum Kopieren von Bildern, Zeichnungen u. dgl., welches darin besteht, daß ein mit Leuchtfarbe bestrichener belichteter Karton, auf die Rückseite des auf der zu kopierenden Schicht befindlichen Bromsilberpapiers gelegt, in einen Kopierrahmen gepreßt einwirken gelassen wird, worauf man das Bromsilberpapier entwickelt. Ueber das Verfahren siehe das Buch von Peter und Vanino, Chem.-techn. Bibliothek Nr. 343.

2) Ueber die Herstellung derartiger Leuchtfarben siehe F. Novak, Phot. Korr., Bd. 51 (1914), S. 482.

Aufnahmen verwendet. Nicht jedes Glas eignet sich jedoch zu diesem Zwecke. Rotes Glas für Laternen und Dunkelzimmerfenster soll, wenn es für Bromsilbergelatineplatten bestimmt ist, nur orangegelbes und rotes Licht durchlassen und das grüne, blaue und violette Licht verschlucken. Dieser Anforderung entspricht das Kupferoxydulglas, nicht aber das Goldrubinglas, welch letzteres für Blau und Violett ziemlich durchlässig ist. Für panchromatische Platten, welche mit Isozyaninfarbstoffen sensibilisiert sind, empfiehlt sich rotes Glas, welches das Licht erst ab C $^1/_2$D durchläßt, während für gewöhnliche orthochromatische Platten als Dunkelkammerlaternscheiben grünes Chromglas, mit entsprechenden Gelbscheiben kombiniert, verwendet werden kann. Als Gelbscheiben für das nasse Kollodiumverfahren eignen sich Kombinationen von Silberüberfangglas mit gelbem Holzglas (Kohleglas), welche sich bezüglich ihrer Absorption im Hellblau und Ultraviolett ergänzen. Da, wo es sich um ein Dämpfen der Wirkung des blauen Lichtes handelt, bei orthochromatischen Aufnahmen, können Kohlegläser oder Silbergläser für sich benutzt werden.

Zur Prüfung solcher Gläser eignet sich ein kleines Taschenspektroskop (siehe „Spektralanalyse“ in diesem Buche).

Für optische Zwecke wurden früher nur wenige Glassorten hergestellt, Crownglas mit einem Brechungsexponenten von 1,53 und Flintglas mit einem solchen von 1,6—1,8. Seit 1886 werden von den optischen Instituten neue Gläser verwendet, welche von Schott und Genossen in Jena erzeugt werden, indem dieselben Borsäure, Phosphorsäure, Baryt, Zink usw. als Zusatz bei Herstellung ihrer Glassätze verwenden. Dem Umstande, daß diese Gläser bezüglich der Lichtbrechung und Durchlässigkeit dem Konstrukteur von photographischen Objektiven einen weiteren Spielraum lassen, verdankt die photographische Optik den großen Aufschwung, welchen sie seit der Zeit genommen hat.

Die nachstehende Tabelle gibt einen Begriff der Haupttypen dieser neuen Gläser, und aus ihr ist es leicht, sowohl Glaspaare herauszufinden, welche zur besseren Behebung des sekundären Spektrums in achromatischen Linsen dienen können, als auch solche, bei welchen sehr hohen Brechungsindizes verhältnismäßig geringe Zerstreuung und umgekehrt zukommt.

Glassorte	n_D	ν	Rot	Gelb-grün	Blau-violett
Phosphatcrown	1,5590	66,9	0,654	0,702	0,557
Borat Flint	1,5736	50,8	0,645	0,704	0,571
Silikatcrown	1,5160	57,2	0,638	0,705	0,571
Bariumcrown	1,5726	57,5	0,633	0,706	0,571
Schwerer Bariumcrown	1,6040	55,3	0,632	0,706	0,573
Flußspat	1,4339	96,1	0,643	0,703	0,569

In dieser Tabelle bezeichnet n_D den Brechungsindex für die Fraunhofersche Linie D, ν die Dispersion, die Kolumnen 3, 4 und 5 die Länge des betreffenden Spektralbezirkes im Verhältnis zur Länge des gesamten lichtstarken Teiles des Spektrums.

Die genannte Firma erzeugt auch ein für ultraviolettes Licht bis zu einem gewissen Grade durchlässiges Glas für photographische Zwecke (Uviolglas[1]).

Zinkgruppe.

Magnesium, Zink, Kadmium.

Magnesium.

Symb. = Mg. Atomgewicht 24,32 (24,3).

Das Magnesium findet sich nicht im freien Zustande, jedoch sehr häufig gebunden an Kohlensäure (Magnesit, Dolomit), Kieselsäure (Meerschaum, Talk, Federweiß) als Sulfat in Mineralwässern usw. Es wird durch Elektrolyse von Chlormagnesium fabrikmäßig dargestellt und in Form von Draht oder Band oder eines feinen Pulvers in den Handel gebracht. Das reine Magnesium ist ein silberweißes, sehr leichtes Metall (spez. Gew. 1,743), welches sich an der Luft bei Gegenwart von Feuchtigkeit langsam oxydiert. Es schmilzt, wenn es bei Luftabschluß erhitzt wird, bei 700—800 ° C und destilliert bei heller Rotglühhitze. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt es mit blendend weißem, sehr aktinischem Licht zu Magnesiumoxyd MgO.

Das Magnesiummetall findet wegen dieser Eigenschaft vielfach Anwendung als künstliche Lichtquelle in der Photographie zu Aufnahmen von Interieurs, in Bergwerken, Höhlen, sowie zu Momentaufnahmen von Gruppen usw. Zu letzterem Zwecke benutzt man Magnesiumpulver, welches entweder durch eine Flamme geblasen (Blitzlampen, Pustlicht) oder mit Sauerstoff leicht abgebenden Verbindungen, wie Kaliumpermanganat, -chlorat, -perchlorat, -bichromat, Ammoniumnitrat, Salpeter, Thoriumnitrat usw. vermengt, zur Entzündung gebracht wird (Explosivpulver, Blitzpulver, Zeitlichtpulver). Ein Bestandteil solcher Blitzpulvermischungen ist neben Kaliumchlorat zuweilen auch Schwefelantimon; solche Mischungen dürfen nur in der Art bereitet werden, daß jeder Körper für sich gepulvert wird und dann erst das Vermischen mit einer Federfahne od. dgl. vorsichtig erfolgt, da sonst leicht Explosionen auftreten können.

Ein einfaches, gutwirkendes Blitzpulver, welches durch Schlag nicht explodiert, besteht aus einer Mischung von 3 Teilen Kaliumpermanganat mit 4 Teilen Magnesiumpulver. Dieses Blitzpulver besitzt bei Verwendung von Mengen bis 4 g eine Verbrennungsgeschwindigkeit von $^1/_{10}$ Sekunde. Für orthochromatische Aufnahmen wurden Gemische von Magnesiumpulver mit Bariumsuperoxyd (1 : 5)[2]),

---

1) Ueber Absorption farbloser und gefärbter Gläser siehe Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse 1904, 1., S. 98.

2) Photogr. Chronik 1894, S. 122.

ferner von Magnesium mit Strontiumnitrat und rotem Phosphor[1]) empfohlen. Magnesiumblitzpulver wird auch für photographische Zwecke in Form von Blättern gepreßt, welche man frei aufhängt und mittels einer Lunte od. dgl. entzündet (Blitzlichtfolien[2])). Ein Blitzpulver von sehr großer Lichtstärke erhält man durch inniges Mischen von wasserfreiem Thoriumnitrat mit Magnesiumpulver (Agfablitzpulver), ähnlich wirkt Kadmium- und Zinknitrat (Novak[3])). Doch ist die Gefahr der Selbstentzündung solcher Gemische ziemlich groß, wenn das Nitrat freie Säure enthält. Dieselbe wird nach dem D. R. P. Nr. 254407 (Chem. Fabrik auf Aktien vorm. Schering) dadurch vermieden, daß man dem Gemisch Magnesia oder Magnesiumkarbonat zusetzt.

Als die Rauchbildung verhindernde Zusätze zu Blitzpulvern wurden von York-Schwartz und Wilhelm Knauer[4]) Kieselsäure bzw. Borsäure empfohlen. Rauchschwache Blitzpulvermischungen erhält man auch durch Zusatz von Mangandioxyd zum Magnesiumpulver (Bayer-Blitzlicht).

Auch roter Phosphor wirkt günstig auf die Rauchverminderung ein (Excelsior-Blitzpulver).

Magnesiumoxyd (gebrannte Magnesia) MgO, Mol.-Gew. 40,3, entsteht, wenn Magnesium verbrannt oder wenn das Karbonat geglüht wird (Magnesia usta). Weißes, lockeres Pulver, welches sich sehr schwer in Wasser löst, die Lösung reagiert alkalisch und enthält Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$, Mol.-Gew. 58,3.

Magnesiumnitrat (salpetersaures Magnesium) $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 256,3, ist ein außerordentlich zerfließliches Salz, welches auch in Alkohol leicht löslich ist. Es erhöht, dem Silberbade zugesetzt (bis 12 %), die Haltbarkeit des Albuminpapieres (Monckhoven), welches aber bei größerem Gehalte des Silberbades an Magnesiumnitrat sehr hygroskopisch wird.

Magnesiumkarbonat (kohlensaures Magnesium) $MgCO_3$, Mol.-Gew. 84,3. Kommt in der Natur als Magnesit und mit Kalziumkarbonat zusammen, mächtige Felsmassen bildend, als Dolomit vor. Durch Fällung von Bittersalz mit Natriumkarbonat wird es, mit Magnesiumhydroxyd gemengt, als lockeres Pulver (Magnesia alba) erhalten, das in der Photographie zum Neutralisieren von Goldbädern verwendet wird.

Magnesiumchlorid (Chlormagnesium) $MgCl_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 203,3. Farblose, sehr zerfließliche Kristalle. 1 Teil des Salzes löst sich in 0,9 Teilen Wasser und in 5 Teilen Alkohol bei 15° C. Die wässerige Lösung löst Chlorsilber. Dieselbe wurde von Liesegang als Fixierbad für Chlorsilberkopien empfohlen[5]). Das Lösungsvermögen ist jedoch, wie des Verfassers Untersuchungen (a. a. O.) gezeigt haben, ein sehr geringes; es lösen 100 Teile einer

1) Amateur-Photograph. Bd. 33 (1901/I), S. 503.
2) Allgem. Photogr.-Ztg., Bd. 3 (1896), S. 221.
3) Photogr. Korresp. 1907, S. 388.
4) D. R. P. Nr. 101528.
5) Photogr. Archiv 1890, S. 76.

50prozentigen Magnesiumchloridlösung bei 20 ° C nur 0,5 Teile Chlorsilber.

Infolge der hydrolytischen Wirkung des Wassers (siehe S. 56) ist es nicht möglich, durch Verdampfen einer wässerigen Magnesiumchloridlösung das leichtlösliche wasserfreie Magnesiumchlorid zu erhalten, sondern man bekommt in diesem Falle ein unlösliches basisches Salz nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Mg\,Cl_2 \\ Mg\,Cl_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!O = 2\,H\,Cl + Mg_2\,Cl_2\,O,$$

auf welcher Reaktion die starke Korrosion von Dampfkesseln, welche mit magnesiumsalzhaltigem Wasser gespeist werden, beruht.

Magnesiumjodid MgJ_2, Mol.-Gew. 278,1. Das Salz bildet braune, zerfließliche Kristalle und wurde früher als Jodierungssalz für Kollodium im nassen Verfahren angewandt, wird aber wegen seiner leichten Zersetzbarkeit heute nicht mehr verwendet.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaures Magnesium, schwefelsaure Magnesia) $MgSO_4 + 7\,H_2O$, Mol.-Gew. 246,3. Farblose Kristalle von bitterem Geschmack, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen; es findet sich in den natürlichen Bitterquellen, im Meerwasser und an anderen Orten. Als Zusatz zu Fixierbädern soll es verhindern, daß die Details des Bildes angegriffen werden, überdies härtet es die Gelatine (Smee[1]). Aus letzterem Grunde dürfte ein Zusatz dieses Salzes zum Entwickler das Kräuseln der Gelatineplatten verhindern.

Von den Silikaten des Magnesiums findet der Talk ($H_2O \cdot 3\,MgO \cdot 4\,SiO_2$) in der Photographie und den Reproduktionstechniken als Federweiß (Talkum) im feinst gepulverten Zustande Verwendung. In dieser Form stellt er ein zartes, lockeres weißes Pulver dar, welches sich fettig anfühlt und, auf Glasplatten verrieben, verhindert, daß eine nachher aufgegossene oder aufgequetschte Schicht von Gelatine nach dem Trocknen fest am Glase haftet. (Abziehbare Platten — Verwendung im Pigmentdruck — Hochglanz von Gelatinebildern durch Aufquetschen der Bilder auf Spiegelglas oder Ferrotypplatten, welche mit Talk abgerieben wurden.)

Zink.

Symb. = Zn. Atomgewicht 65,37 (65,4).

Wird aus den in der Natur vorkommenden Erzen (Rotzinkerz, Galmei, Zinkblende) hüttenmännisch gewonnen, indem man dieselben an der Luft glüht (röstet) und das entstandene Zinkoxyd mit Kohle reduziert. Das Zink besitzt eine bläulichweiße Farbe, der Bruch des in Blöcken in den Handel gesetzten Zinks ist mehr oder weniger kristallinisch. Sein spezifisches Gewicht ist 6,9—7,2; erhitzt schmilzt es bei 420 ° C und verdampft bei Rotglühhitze (Gewinnung aus Zinkoxyd und Kohle durch Destillation). Bei einer Temperatur von 100 bis 130 ° C wird das sonst spröde Zink geschmeidig, läßt sich zu Blech walzen, zu Draht ziehen, drücken und hämmern, während es bei einer Temperatur von etwas über 200 ° C so spröde wird, daß es sich im Mörser zerstoßen läßt. Gewalztes Zink, wie es für die

1) Photogr. Ind. 1915, S. 24.

Zwecke der Zinkätzung verwendet wird, hat einen sehr feinkörnigen und gleichmäßigen Bruch und ein höheres spezifisches Gewicht (etwa 7,4), erhitzt man es aber über 150°, so ändert sich die Struktur (gleichgültig, ob man nun die Platten rasch abkühlt oder sehr langsam) vollständig. Das Zink wird grobkristallinisch und ist dann für die Zwecke der Zinkographie nicht mehr brauchbar. Ein geringer Kadmiumgehalt im Zink (es genügen schon 0,2—0,5 %) verhindert, daß dasselbe beim Erhitzen grobkörnig kristallisiert. Es wurden deshalb solche Legierungen von Zink mit geringem Kadmiumgehalt hergestellt und dadurch ein für die Drucktechnik sehr gut geeignetes Material gewonnen (Novak[1]).

Bei hoher Temperatur verbrennt das Zink mit grünlicher heller Flamme zu Zinkoxyd (Zinkfackeln). In verdünnten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, ist es leicht löslich; bei Anwendung der ersteren wird Wasserstoff frei, weshalb man zur Zinkätzung verdünnte Salpetersäure verwendet (siehe S. 18). Kali- oder Natronlauge lösen Zink in der Wärme unter Wasserstoffentwicklung. An feuchter Luft wird Zink ziemlich rasch oxydiert; bei diesem Vorgang entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Diesem letzteren wird das Entstehen entwickelbarer Eindrücke auf Trockenplatten, welche in Zinkblechkassetten längere Zeit aufbewahrt wurden, zugeschrieben (siehe S. 11, Russelleffekt). Zink findet eine wichtige Verwendung in den photomechanischen Druckverfahren zur Herstellung von Klischees.

Das rohe Zink, welches im Handel vorkommt, enthält häufig Verunreinigungen von Schwefel, Arsen, Antimon, Kohle, Blei, Kadmium, Eisen, Mangan. Von diesen Verunreinigungen ist es in erster Linie die Kohle, sowie Arsen und Schwefel, und in zweiter Linie ein gewisser Prozentsatz an Blei, welcher bei Verwendung dieses Zinkes zu Zwecken der Zinkätzung schädlich wirkt. Man kann daher das für viele technische Zwecke verwendete Rohzink nicht für zinkographische Arbeiten brauchen, sondern es muß dasselbe erst einer Reinigung unterzogen werden. Dieselbe besteht in einem Umschmelzen des Rohzinks im Flammofen mit geneigter Sohle und anschließender Vertiefung (Sumpf) unter Umrühren. Dabei wird die Kohle durch den Sauerstoff des sich bildenden Zinkoxyds oxydiert, wobei dieses wieder in Metall übergeht. Der Schwefel wird zu Schwefeldioxyd oxydiert. Man läßt die geschmolzene Masse einige Zeit ruhig stehen, wobei sich die Hauptmenge des Bleis im Sumpfe sammelt und aus diesem durch eine „Bleipumpe“ entfernt wird. Eisenhaltiges Zink sammelt sich zwischen Blei und Zink an. Die leichten Verunreinigungen steigen an die Oberfläche und werden als Gekrätze abgezogen[2]). Das Zink wird nach der Reinigung in Formen gegossen und bei einer Temperatur, welche 100° nicht viel übersteigen darf, gewalzt, da bei dieser Temperatur das Zinkblech jene feinkörnige Struktur erhält, welche notwendig ist, um gleich-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, S. 421.
2) Dammer, Chem. Technologie der Neuzeit, Bd. 2, S. 782.

mäßige Aetzungen zu erzielen. Kohlehaltiges Zink zeigt, wenn man es mit einem Schabeisen abzieht und die blanke Fläche mit der Lupe untersucht, kleine Pünktchen und Plättchen von grauer Farbe, welche bei stärkerer Vergrößerung sich als kleine, Kohle und Asche führende Hohlräume erweisen. Solches Zink läßt sich mit Salpetersäure nur sehr ungleichmäßig ätzen; die Aetzungen erhalten eine rauhe Oberfläche, infolgedessen drucken die Klischees sehr unrein.

Arsen und Schwefel machen das Zink brüchig. Ein geringer Bleigehalt wirkt nicht schädlich. Zink, welches etwa 1 % Blei enthält, läßt sich sehr gut mit verdünnter Salpetersäure ätzen, während ein größerer Bleigehalt entschieden schlecht wirkt. Ob ein Zink schädliche Mengen von Blei enthält, erkennt man nach Angerer an der bläulichen Farbe und an dem Umstande, daß dasselbe auf der frischen Schabfläche, mit der Lupe betrachtet, bläuliche Flecken erkennen läßt.

Die Verwendung von Zink in dem photomechanischen Druckverfahren ist eine weitgehende. Man benutzt es zur Herstellung von Hochdruckplatten für die Buchdruckpresse (Zinkotypie — Autotypie), ferner als Ersatz des lithographischen Steines (Zinkflachdruck) und als Unterlage für die Kalksinterplatten.

Bei der Chemigraphie (Zinkhochätzung, Zinkographie) wird die betreffende Zeichnung vom Papier auf die Zinkplatte übertragen (umgedruckt) und dann diese Platte mit verdünnter Salpetersäure geätzt, wobei die nicht von der Zeichnung bedeckten Stellen vertieft werden, man erhält eine sogenannte Hochdruckplatte, d. i eine Platte, welche in der Buchdruckpresse verwendet wird und bei welcher nur die ebenen, nicht aber die vertieften Stellen drucken. Wird die Uebertragung der Zeichnung, sei es nun ein Holzschnitt, Kupferstich od dgl. statt durch die Hand des Zeichners mit Hilfe der Photographie ausgeführt, so bezeichnen wir das Verfahren als Photozinkographie (Photozinkotypie, Heliotypie). Halbtöne können auf diesem Wege wiedergegeben werden, wenn man das Bild bei der Aufnahme durch Einschaltung eines sogenannten „Rasters" vor die empfindliche Platte in eine Anzahl feiner Punkte zerlegt (Autotypie). Solche Raster, wie sie heute zu dem genannten Zwecke verwendet werden, bestehen aus zwei verkitteten, mit unter 90° gekreuzten Systemen paralleler Linien (100—200 auf den englischen Zoll) überzogenen Glasplatten (Lewys Kreuzraster). — Die photographische Aufnahme wird dann auf die Zinkplatte entweder indirekt oder direkt photographisch übertragen (siehe Chromatphotographie) und mit verdünnter zwei- bis fünfprozentiger Salpetersäure geätzt. Als Aetzflüssigkeit für Zink wurde auch folgende Aetze empfohlen: Wasser (1000), Salpetersäure 40° Bé. (1200), Kochsalz (80), Holzessig (300). Diese Flüssigkeit wird, auf 5—6° Bé. mit Wasser verdünnt, zur ersten Aetze verwendet, während die späteren Aetzungen mit doppelt so starker Säure erfolgen. Das Aetzen geschieht stufenweise; um ein Unterfressen der Striche oder Punkte zu vermeiden, werden dieselben, nachdem die Säure eine Zeit hindurch gewirkt hat, mittels einer Harzschicht (erhalten durch Einwalzen des Klischees mit fetter Farbe, Einstauben mit Harzpulver und Erwärmen bis zum Schmelzen des Harzes) geschützt, dadurch wird die Wirkung der Säure auf das Vertiefen der Aetzung beschränkt. Das Aetzen der Zinkplatten wird heute in größeren Reproduktionsanstalten mittels sogenannter Aetzmaschinen vorgenommen, in denen die Aetzflüssigkeit (verdünnte Salpetersäure) gegen die Fläche der zu ätzenden Platte geschleudert wird

Statt des lithographischen Steines findet die Zinkplatte entweder direkt (Zinkflachdruck) oder indirekt (Kalksinterplatten) Verwendung. Früher wurden für den Zinkflachdruck zumeist glatte, polierte Zinkplatten

verwendet, welche jedoch schwer zu behandeln sind und von der chemisch präparierten bzw. mechanisch gekörnten (Sandstrahlgebläse, Porzellanschrott) Platte verdrängt worden sind. Das „Präparieren" der Zinkplatten geschieht durch Behandeln mit einer Flüssigkeit, bestehend aus Wasser (1000 Teile), kaltgesättigter Alaunlösung (200 Teile) und Salpetersäure (12 bis 20 Teile), oder durch Uebergießen mit einer Alaun-Phosphorsäure- oder Alaun-Gerbsäurelösung. Das Bild wird auf die so behandelte Platte in der üblichen Weise übertragen, diese wird nach dem Gummieren mit einer Gummilösung, welche Gallussäure und Phosphorsäure enthält, geätzt und von derselben gedruckt[1]). Kalksinterplatten sind dünne Zinkplatten, deren Oberfläche von einer aus verschiedenen Kalksalzen (hauptsächlich Kalziumkarbonat) bestehenden porösen Schicht bedeckt ist. Die Behandlung derselben ist jener des lithographischen Steines sehr ähnlich (siehe Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1889, S. 221; 1890, S. 356; Phot. Chron. 1897, S. 108).

Bei der Gewinnung des Zinks durch Destillation wird als Nebenprodukt ein graues Pulver, der Zinkstaub, erhalten, welches aus metallischem Zink in sehr fein verteiltem Zustande, gemischt mit Zinkoxyd, besteht, und als Anstrichfarbe, sowie als Reduktionsmittel Verwendung findet. Der Zinkstaub reduziert Chlorsilber in Berührung mit Wasser rasch zu Metall, desgleichen Gold und Platinsalze, und eignet sich aus diesem Grunde sehr gut zur Ausfällung dieser Edelmetalle aus den flüssigen photographischen Rückständen. Bedingung zur völligen Ausfällung ist neutrale, höchstens schwach saure Lösung, die fünffache Menge Zinkstaub, als man Edelmetall vermutet, und gleichmäßige Verteilung des Zinkstaubes in der betreffenden, die Edelmetalle enthaltenden Flüssigkeit (Stiebel[2])). Guter Zinkstaub soll 90 % Zinkmetall enthalten.

Zinkoxyd (Zinkweiß) ZnO, Mol.-Gew. 81,4, weißes lockeres Pulver, entsteht beim Verbrennen von Zink an der Luft. Es färbt sich, wenn es erhitzt wird, zitronengelb, beim Erkalten wird es wieder weiß.

Das Zinkoxyd wird sowohl zur Herstellung von Maler- und Anstrichfarben als auch von Druckfarben für die Zwecke des Licht-, Stein- und Buchdruckes verwendet; als solche führt es die Bezeichnung: Zinkweiß, Glanzweiß, Schneeweiß und kommt entweder als Pulver oder in Form zylindrischer Stücke oder kleiner Hütchen in den Handel. Die Darstellung des Zinkweißes geschieht in der Weise, daß man geröstete Zinkerze, mit Anthrazitklein gemengt, in geeigneten Oefen unter Luftzuführung erhitzt, wobei das durch die Kohle reduzierte Zink sofort in Zinkoxyd übergeführt wird, welches durch einen Luftstrom samt der Asche weitergetragen wird, wobei man durch Anwendung geeigneter Trennungsvorrichtungen verschiedene Sorten Zinkweiß erhält. Das unter dem Namen Schneeweiß bekannte Produkt ist das beste und fast reines Zinkweiß. Zinkweiß erfordert die Anwendung geeigneter Firnisse, wenn es als Druckfarbe benutzt werden soll; es hat vor dem Bleiweiß, welches weit besser deckt, den Vorteil, daß es durch atmosphärische

1) Näheres siehe: G. Fritz, Die Photolithographie. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1894.

2) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 17.

Einflüsse (H_2S-haltige Luft usw.) nicht verändert wird und sich mit schwefelhaltigen Farben kombiniert verwenden läßt.

Prüfung. Gutes Zinkweiß für die Zwecke der Herstellung von Druckfarben muß sich in Essigsäure vollkommen lösen. In der Lösung entsteht durch Kalilauge ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$. Beim Befeuchten mit Schwefelammonium darf keine Bräunung des Pulvers eintreten (Eisen, Blei).

Zinkweiß-Gelatineemulsionen werden zum Ueberziehen von Kollodiumdiapositiven (Eburneumprozeß von F. M. Burgeß[1]) benutzt, um denselben Aehnlichkeit mit Elfenbein- oder Opalglasbildern zu erteilen. Statt des Zinkweiß kann auch Permanentweiß verwendet werden (siehe dieses).

Manche Sorten von Zinkweiß sind lichtempfindlich, Phypson[2]) schrieb diese Eigenschaft einem Gehalt an einem neuen Element zu, dessen Schwefelverbindung im Sonnenlicht dunkel gefärbt werden soll, im Finstern aber wieder hell wird. Cowley[3]) und Orc[4]) bestätigen die Angaben über die Lichtempfindlichkeit gewisser Zinkverbindungen. Bei manchen als lichtecht bekannten Pigmenten wirkt Zinkweiß, wenn es denselben in der angeriebenen Farbe beigemengt wird, beschleunigend auf das Ausbleichen (A. Eibner).

Zinkkarbonat (kohlensaures Zink) $ZnCO_3$, Mol.-Gew. 125,4, wird mit Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ gemengt, als weißer Niederschlag erhalten, wenn man eine Lösung von Zinksulfat (Zinkvitriol $ZnSO_4 + 7H_2O$, Mol.-Gew. 287,4, entsteht beim Auflösen von Zink in Schwefelsäure) mit Sodalösung fällt. Zinkkarbonat dient als Surrogat für Zinkweiß, ferner in der Galvanostegie.

Zinkchlorid (Chlorzink) $ZnCl_2$, Mol.-Gew. 136,4, ist ein weißer, sehr hygroskopischer Körper, sowohl in Wasser als in Alkohol sehr leicht löslich; es wird deshalb bei Herstellung von Chlorsilber-Kollodium-Auskopieremulsionen verwendet. (6,8 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorsilber.) L. Guillaume verwendet es als Zusatz zum Tonfixierbad[5]). Es wurde auch als Zusatz zum Aetzbad für den „kalten Emailprozeß auf Zink" empfohlen (Cooldjenko[6])).

Zinkbromid (Bromzink) $ZnBr_2$, Mol.-Gew. 225,2, ist eine weiße, sehr zerfließliche Masse, welche lichtempfindlich ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser, leicht in Alkohol und dient zur Bereitung von Bromsilber-Kollodiumemulsionen. (11,27 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.) Es wurde auch als Bromierungssalz für das nasse Kollodiumverfahren empfohlen (Wilkinson).

Zinkjodid (Jodzink) ZnJ_2, Mol.-Gew. 319,2 entsteht, wenn fein verteiltes Zink mit Jod zusammengebracht wird. Zerfließliche

1) Eders Handb. d. Photogr. II, 1897, S. 349.
2) Chem. News, Bd. 43, S. 283, und Bd. 44, S. 73.
3) Chem. News, Bd. 44, S. 51 u. 167.
4) Chem. News, Bd. 44, S. 12.
5) Eders Jahrb. f. Photogr. 1905, S. 444.
6) Photogr. Wochenblatt 1897, S. 276.

Kristalle, leicht zersetzlich, gibt mit Ammoniak die Verbindung $ZnJ_2 \cdot 4NH_3$ und bildet mit Jodalkalimetallen Doppelsalze.

Zinksulfid ZnS, Mol.-Gew. 97, wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine neutrale Zinkazetatlösung als weißer Niederschlag erhalten. Ein Gemenge von Schwefelzink und Bariumsulfat, Lithopone (Zinkolith, Deckweiß), wird statt Bleiweiß als deckende Druckfarbe verwendet.

Kadmium.

Symb. = Cd. Atomgewicht 112,40 (112,4).

Findet sich häufig in Zinkerzen als Begleiter dieses Metalles und destilliert bei der Gewinnung des Zinks zuerst, da es flüchtiger als Zink ist. Weißes zähes Metall, spezifisches Gewicht 8,6, Schmelzpunkt 320 ° C. Die Salze des Kadmiums sind sehr luftbeständig und nicht hygroskopisch, jedoch ziemlich giftig; sie werden in der Photographie häufig verwendet. Das Kadmium verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyd, CdO. Das Hydroxyd, $Cd(OH)_2$, wird durch Fällen der Lösung eines Kadmiumsalzes mit Kalilauge erhalten.

Kadmiumnitrat (salpetersaures Kadmium) $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 308,4, wird durch Auflösen des Metalles in Salpetersäure dargestellt; es ist farblos, sehr hygroskopisch und wirkt im nassen Kollodiumverfahren, wo es sich in den Silberbädern durch Umsetzung von Kadmiumjodid und Silbernitrat bildet, ungünstig, indem es das Zustandekommen dünner Negative zur Folge hat, wenn es sich in größeren Mengen im Silberbad ansammelt. Kadmiumnitrat gibt, mit Magnesiumpulver als Blitzpulver verwendet, ein außerordentlich helles aktinisches Licht (siehe Magnesium, Seite 96).

Kadmiumchlorid (Chlorkadmium) $CdCl_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 219,4, bildet farblose, hygroskopische Kristalle, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Kadmiumchlorid wurde zur Herstellung von Chlorsilberkollodium-Auskopieremulsionen empfohlen, seine Verwendung bietet aber keinen besonderen Vorteil. (10,97 g des Salzes erfordern 17 g Silbernitrat zur Umsetzung in Chlorid.)

Kadmiumbromid (Bromkadmium) $CdBr_2$, Mol.-Gew. 272,2. Das kristallisierte Salz $CdBr_2 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 344,2, bildet sich, wenn Brom mit Kadmiumpulver und Wasser zusammengebracht wird. Weiße, nadelförmige Kristalle, welche an der Luft verwittern, bei 100 ° einen Teil und bei 200 ° alles Kristallwasser verlieren und sich dann unzersetzt sublimieren lassen, wobei perlmutterartig glänzende Schuppen erhalten werden, welche sehr beständig sind. Dieselben kommen aber trotzdem nicht in den Handel. Das kristallisierte Salz ist bei 15 ° C in 0,94 Teilen Wasser, in 3,4 Teilen absolutem Alkohol, in 250 Teilen Aether (D = 0,729) und in 16 Teilen Aether-Alkohol (1 : 1) löslich.

Das Kadmiumbromid dient bei Bereitung von photographischem Kollodium sowie Kollodiumemulsionen, in welch letzterem Falle

man sahnige Emulsionen erhält. (100 Teile des Salzes erfordern 124,8 Teile Silbernitrat zur Umsetzung in Bromsilber.)

Kadmiumjodid (Jodkadmium) CdJ_2, Mol.-Gew. 366,2, wird durch Doppelumsetzung von Jodkalium mit Kadmiumsulfat gewonnen. Das entstandene Kaliumsulfat trennt man vom Jodkadmium durch Ausziehen des Verdampfrückstandes mit Alkohol. Farblose große Tafeln oder perlmutterartig glänzende Schuppen, welche sehr licht- und luftbeständig sind. 1 Teil des Salzes löst sich nach Eder (bei 15° C) in 1,13 Teilen Wasser, 0,98 Teilen absolutem Alkohol, 3—6 Teilen Aether (D = 0,729) und in 2 Teilen Aether-Alkohol.

Das Kadmiumjodid ist das haltbarste und am häufigsten angewendete Jodierungssalz. Es findet sich fast in allen Vorschriften zur Herstellung von Jodierungen und gibt die haltbarsten Kollodien. Es macht ebenso wie Kadmiumbromid das Kollodium dickflüssig, während Lithium-, Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze es im Gegensatz dünnflüssig machen.

An der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Jodierungen im Gebrauch: a) für Halbtonbilder KJ 7 g, NH_4J 3,2 g, NH_4Br 1,2 g in 175 ccm Alkohol gelöst; b) für Strichreproduktionen: CdJ_2 10 g, NH_4J 4 g und Alkohol 200 ccm. Behufs Herstellung von jodiertem Negativkollodium wird 1 Volumen Jodierung mit 3 Volumen zweiprozentigem Kollodium vermengt. Für sehr klare Negative werden bei Verwendung der Jodierung a) dem Kollodium pro Liter einige Tropfen Jodtinktur oder Salpetersäure zugefügt.

Prüfung. Verunreinigt ist das Kadmiumjodid zuweilen durch Zinkjodid, welches die Eigenschaft besitzt, im Lichte Jod auszuscheiden und das Kollodium deshalb bald rot färbt. Man kann diese Verunreinigung nachweisen, wenn man eine mit Salzsäure angesäuerte Probe des Salzes mit Schwefelwasserstoffwasser, bis es danach riecht, versetzt, abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, wobei sich kein weißer Niederschlag bilden darf.

Kadmiumbromid und -jodid bilden mit den Bromiden der Alkalien und des Ammoniums Doppelsalze, welche leicht in Alkohol löslich sind und von denen die beständigeren sehr gern zur Herstellung von „Jodierungsflüssigkeiten“ für Negativkollodium verwendet werden [1]).

Das einfache Kalium-Kadmiumbromid, $KBr \cdot CdBr_2 + H_2O$, Mol.-Gew. 409,2, kristallisiert in leicht verwitternden säulenförmigen Kristallen, welche sich in 0,79 Teilen Wasser lösen; mit Alkohol oder Aether behandelt, zerfällt das Salz.

Vierfach Kalium-Kadmiumbromid $4KBr \cdot CdBr_2$, Mol.-Gew. 748,2, bildet rhomboedrische Kristalle, welche etwas schwer in Wasser löslich sind und sich gegen Alkohol und Aether analog dem vorigen Salze verhalten.

Einfach Natrium-Kadmiumbromid, $2NaBr \cdot 2CdBr_2 + 5H_2O$, Mol.-Gew. 680,5, ist luftbeständig; es löst sich in 1,40 Teilen Wasser, 3,7 Teilen Alkohol und in 190 Teilen Aether.

1) Siehe Eders Handb. d. Photogr., II. Teil, 1897, S. 213.

Einfach Ammonium-Kadmiumbromid, $2NH_4Br \cdot 2CdBr_2 + H_2O$, Mol.-Gew. 758,3, wird durch Auflösen von 344 Teilen Kadmiumbromid und 98 Teilen Ammoniumbromid in Wasser und Verdampfen bis zur Kristallisation in sehr luftbeständigen, farblosen Kristallen erhalten. Es löst sich in 0,73 Teilen Wasser, 5,3 Teilen Alkohol, 280 Teilen Aether und 24 Teilen Aether-Alkohol (1 : 1). Dieses Salz findet häufig Anwendung bei Herstellung von Negativkollodium.

Vierfach Ammonium-Kadmiumbromid, $4NH_4Br \cdot CdBr_2$, Mol.-Gew. 664, ist ebenfalls luftbeständig, sehr leicht in Wasser löslich, zerfällt aber mit Alkohol und Aether.

Kalium-Kadmiumjodid, $KJ \cdot CdJ_2 + H_2O$, Mol.-Gew. 550,3, luftbeständige Kristalle, welche sich in 0,99 Teilen Wasser lösen.

Zweifach Kalium-Kadmiumjodid, $2KJ \cdot CdJ_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 734,3, bildet luftbeständige Oktaeder, welche sich in 0,73 Teilen Wasser, 1,4 Teilen Alkohol und 24,5 Teilen Aether lösen.

Zweifach Natrium-Kadmiumjodid, $2NaJ \cdot CdJ_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 774, zerfließliche Nadeln, in 0,63 Teilen Wasser, 0,86 Teilen Alkohol und 10 Teilen Aether löslich.

Ammonium-Kadmiumjodide. Es finden sich zwei Salze, welche durch Kristallisierenlassen von Gemischen von Jodkadmium und Jodammonium in wässeriger Lösung erhalten werden: Das einfach Ammonium-Kadmiumjodid, $2NH_4J \cdot 2CdJ_2 + H_2O$, Mol.-Gew. 1040,3, und das zweifach Ammonium-Kadmiumjodid, $2NH_4J \cdot CdJ_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 692.

Das erstere Salz bildet farblose Nadeln und ist das beständigere. Das zweite kristallisiert in Würfeln und ist weniger beständig als das erstere, wird aber häufiger zur Herstellung von Jodierungen verwendet, da es sehr günstig auf die Empfindlichkeit des Kollodiums wirkt (Eder). Beide Salze sind leicht in Wasser und Alkohol löslich. Es benötigt 1 Teil zur Lösung bei 15 ° C: Wasser 0,90 bzw. 0,54 Teile, absoluten Alkohol 0,88 bzw. 0,70 Teile, Aether (D = 0,729) 2,4 bzw. 8,9 Teile.

Kadmiumsulfat (schwefelsaures Kadmium) $CdSO_4 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 280,4, wird dargestellt durch Auflösen von Kadmium in einer mit etwas Salpetersäure versetzten verdünnten Schwefelsäure. Farblose Kristalle, leicht im Wasser löslich.

Kadmiumsulfid (Schwefelkadmium) CdS, Mol.-Gew. 144,4. Wenn man in eine angesäuerte Lösung von Kadmiumsulfat Schwefelwasserstoff einleitet, entsteht ein intensiv gelber Niederschlag von Schwefelkadmium. Das Kadmiumsulfid wird unter dem Namen Kadmiumgelb (Jaune brillant) als Maler- und Druckfarbe für Stein- und Lichtdruck verwendet.

Man kennt eine orangegelbe und eine lichtgelbe Sorte, beide sind reines Kadmiumsulfid; die verschiedene Färbung hat ihre Ursache in der Art der Fällung des Kadmiumsulfates mit Schwefelwasserstoff (Konzentration der Lösung, Temperatur bei der Fällung), welche man in der Praxis zur Darstellung der Farbe benutzt[1]).

1) Siehe E. Valenta, Die bunten Druckfarben 1914, S. 84.

Der Preis der Farbe ist ein verhältnismäßig hoher; sie wird deshalb häufig verfälscht, und zwar wird Chromgelb und Bariumsulfat zur Fälschung benutzt.

In die Zinkgruppe gehört auch das Beryllium Be, Mol.-Gew. 9,1, welches sich in einigen Mineralien (Beryll, Smaragd) findet.

Gruppe des Bleies.

Blei, Thallium.

Blei.

Symb. = Pb. Atomgewicht 207,10 (207).

Findet sich in der Natur hauptsächlich als Schwefelblei im Bleiglanz. Es hat im reinen Zustande eine bläulichweiße Farbe und einen schönen Metallglanz auf den frischen Schnittflächen, welcher jedoch rasch in ein mattes Grau (Bleigrau) übergeht, indem das Metall sich oxydiert (Bildung von Bleisuboxyd).

Blei ist sehr dehnbar, weich, schmilzt bei 334 ° C und verdampft bei Weißglut; sein spezifisches Gewicht ist 11,25 bei 15 ° C. Bleifolien sind lichtempfindlich (Waterhouse[1]). Das Blei löst sich in Salpetersäure und Essigsäure. Von Salzsäure und noch mehr von Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, da das entstandene Chlorblei bzw. Bleisulfat ziemlich unlösliche Körper sind und das Blei, welches sich mit denselben überzieht, vor weiterer Einwirkung der Säure schützen. Das Blei ist ein zweiwertiges Element, seine Salze sind meist unlöslich. Das Azetat und das Nitrat sind löslich, aus den Lösungen dieser Salze in Wasser wird durch gewisse Metalle (Eisen, Zink) metallisches Blei gefällt (Bleibaum). Die Lösungen der Bleisalze reagieren sauer und geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, mit Chromaten einen gelben und mit Jodkalium einen gelben kristallinischen Niederschlag, während Schwefelsäure oder Sulfate die Bildung eines weißen Niederschlages von Bleisulfat bewirken.

Das Blei findet infolge seiner Weichheit Anwendung zum Abdrucke von Pflanzenteilen behufs Herstellung von Druckformen (Auers Naturselbstdruckverfahren); es diente ferner zur Herstellung der Druckformen in der Woodburytypie (siehe diese) und wird zur Herstellung von Bleimatrizen für Buchdruckzwecke benutzt[2]). Die Bleimatrizen haben vor den üblichen Wachs- und Guttaperchaformen den Vorzug, daß bei der galvanoplastischen Abformung solcher Matrizen heiße Elektrolyte verwendet werden können.

Blei dient endlich zur Fabrikation von verschiedenen in der Drucktechnik verwendeten Legierungen (Letternmetall, Stereotyplegierung) und zur Herstellung gewisser Farben (Chromgelb usw.).

---

1) Arch. f. wissenschaftl. Photogr. 1900, S. 195.

2) E. Albert, Zur Theorie und Praxis der Metallmatrize, München 1905.

Das Blei gibt mit Sauerstoff mehrere Verbindungen: das Bleisuboxyd Pb_2O, das Bleioxyd (Bleiglätte) PbO, die Mennige Pb_3O_4, das Bleidioxyd PbO_2.

Das Bleioxyd wird durch Erhitzen von Blei an der Luft als gelbes Pulver (Massicot[1])) erhalten. Dasselbe schmilzt in der Hitze und liefert beim Erstarren rötlich glänzende Schuppen (Bleiglätte, Silberglätte). Bleioxyd färbt sich am Lichte bei Gegenwart von Sauerstoff allmählich dunkler, wird gelb, orange und braun (Schönbein[2])), wobei Mennige Pb_3O_4 entsteht (Becquerel[3])). Die Oxydation erfolgt bei Gegenwart von Alkali und im roten Lichte rascher als im violetten (Levol[4]), Davy).

Mennige (Minium) Pb_3O_4, Mol.-Gew. 685,3, wird durch Erhitzen bei viel Luftzutritt aus gemahlener Bleiglätte erzeugt. Mennige ist ein orangerotes Pulver, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Bleidioxyd zerfällt. Die Mennige ist eine wichtige Farbe für die Zwecke des Stein- und Buchdruckes (Pariserrot); sie wird direkt und mit roten Teerfarbstoffen (Ponceau, Eosine, Erythrosine, Rose bengal) geschönt bzw. deren Tonerdelacken verschnitten verwendet (Antizinnober). Antizinnober wird mit Schwefelammonium betupft braun (Unterschied von Zinnober). Minium wird auch zur Herstellung von Mischfarben benutzt. Beim Digerieren von Mennige mit verdünnter Salpetersäure entsteht Bleinitrat, und das in dieser Säure schwer lösliche Bleidioxyd (Bleisuperoxyd) bleibt als braunes Pulver zurück: $Pb_2O_3 + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O + PbO_2$. Bleisuperoxyd geht unter dem Einfluß des rotgelben Lichtes in Bleioxyd über. Die Oxyde des Bleies werden in der Glasfabrikation zur Herstellung der Bleigläser (siehe Gläser), sowie zur Herstellung von Glasuren für Tongefäße (Bleiglasuren) und von Porzellanfarben verwendet.

Bleinitrat (salpetersaures Blei) $Pb(NO_3)_2$, Mol.-Gew. 331, wird durch Auflösen von Bleiglätte in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation in Form von farblosen Kristallen, welche sich in 8 Teilen kalten Wassers lösen, erhalten.

Bleinitrat wird in der Photographie als Zusatz zu Tonfixierbädern verwendet, ferner als Zusatz zum Entwickler im nassen Kollodiumverfahren (Volkmer)[5]); als Zusatz zum Silberbad im nassen Kollodiumverfahren soll es die Empfindlichkeit der Platten erhöhen (?). Vevers[6]) empfiehlt es als Zusatz zum Silberbad für Salzpapier, wodurch „selbsttonende Papiere" erhalten werden sollen.

---

1) Dient unter dem Namen Neugelb, Königsgelb als Farbe.

2) Fortschritte der Physik 1850, S. 522. Neuere Untersuchungen über die Bildung von Mennige durch Licht und Luft siehe G. Kassner, Chem. Centralbl. 1904 (I), S. 251.

3) La Lumière 1868.

4) Ann. chem. phys., Bd. 47, S. 191.

5) 350 Teile Eisenvitriollösung 1 : 10) } und 22 Teile Bleinitrat,
70 „ Eisessig } 350 „ Wasser,
mischen, filtrieren und mit 350—700 Teilen Wasser verdünnen.

6) The Amat.-Photogr. 1905, Bd. 42, S. 205.

Die sehr ausgiebige, von Eder und Tóth empfohlene Bleiverstärkung von Kollodiumnegativen besteht darin, daß man das fixierte und gewaschene Negativ in einer Lösung von Bleinitrat (4), Ferricyankalium (6) und Wasser (100) badet, bis es durch und durch gelblichweiß geworden ist. Das Bild besteht nun aus Ferrocyansilber und Ferrocyanblei; es wird gut gewaschen, mit verdünnter Essigsäure (1 : 1) übergossen, abermals gewaschen und nun entweder mit verdünntem Schwefelammonium (1 : 3) oder mit Kaliumchromatlösung (1 : 10) behandelt; im ersten Falle erhält man ein schwarzes, aus Silber- und Bleisulfid bestehendes, im letzteren Falle ein gelbes, bleichromathaltiges Bild, welches bedeutend kräftiger ist. K. Noack[1]) verwendet ein mit Bleinitrat, Essigsäure und Ferricyankalium präpariertes Gelatinepapier zur Herstellung von gelben Bildern, indem er das bei der Belichtung entstandene Ferrocyanbleibild in ein Bleichromatbild überführt.

Das Bleinitrat kann man sich auch durch Ersetzung beider OH-Gruppen im Bleihydroxyd $Pb(OH)_2$ durch den Säurerest NO_3 entstanden denken. Wird nur eine OH-Gruppe in der Weise ersetzt, so erhält man ein Salz mit basischen Eigenschaften: $Pb<^{OH}_{NO_3}$. Wir nennen solche Salze, bei denen die basische Natur dann überwiegt: basische Salze.

Bleikarbonate. Das Salz $PbCO_3$, Mol.-Gew. 267, wird aus Bleisalzlösungen durch Ammoniumkarbonat als weißer kristallinischer Niederschlag gefällt, welcher in Wasser nur sehr schwer löslich ist. Zur Herstellung von weißen Druck- und Malerfarben finden basische Bleikarbonate von der Zusammensetzung $2\,PbCO_3 . Pb(OH)_2$ bis $4\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ als Bleiweiß (Kremserweiß, Schneeweiß, Venetianerweiß, Hamburgerweiß, Holländerweiß) Verwendung.

Zur Darstellung von Bleiweiß sind gegenwärtig drei Methoden in Anwendung: 1. Das französische Verfahren; dasselbe besteht darin, daß eine Lösung von basischem Bleiazetat mit Kohlendioxyd gefällt wird. 2. Das holländische Verfahren, bei welchem Bleiplatten der Einwirkung von Essigsäuredämpfen in Tongefäßen, welche mit Mist oder gebrauchter Lohe bedeckt sind, ausgesetzt werden. Es entsteht Bleiazetat, welches unter dem Einfluß der bei der Verwesung des Mistes entstehenden Kohlensäure in Bleikarbonat übergeht. 3. Das deutsche Verfahren, welches darin besteht, daß man Bleiplatten den Dämpfen von Essigsäure und Wasser aussetzt und gleichzeitig Luft und Kohlendioxyd einwirken läßt.

Der Wert der Farbe, welche in Form von Hütchen, zylindrischen Stücken, sowie als Pulver in den Handel kommt, hängt von der deckenden Kraft ab, welche aber nur wenig von der Zusammensetzung beeinflußt wird, sondern mit der physikalischen Beschaffenheit der Niederschläge zusammenhängt. Das Bleiweiß wird um so mehr Deckkraft zeigen, je dichter und feinkörniger es ist. — Kristallinisches Bleiweiß ist stets wenig deckend. Die deutsche Methode liefert eine gut deckende Farbe, welche ein reineres Weiß als das holländische Produkt besitzt, indem es frei von Schwefelblei ist, das bei der Darstellung der letzteren Sorte durch Einwirkung des aus dem Pferdemist usw. sich bildenden Schwefelwasserstoffes entsteht.

Einige Handelssorten von Bleiweiß enthalten größere oder geringere Mengen von Bariumsulfat (Permanentweiß), so ist z. B. das Venetianer

1) Phot. Korresp. 1898, Bd. 35, S. 633.

(Genueser) Weiß ein Gemenge von gleichen Teilen Bleiweiß und Permanentweiß; im Hamburgerweiß herrscht das letztere vor. Viele Bleiweißsorten enthalten Zinkweiß, einige auch kohlensauren Kalk und Ton. Man unterscheidet je nach dem Grade der Reinheit Patentkremserweiß (rein), extrafein, feinfein, fein und mittelfein. Eine einfache Probe Bleiweiß auf seine Reinheit zu prüfen, ist von Storer angegeben worden. Vorerst bestimmt man den Glühverlust, welcher bei reinen Sorten von Bleiweiß 13—16 % betragen soll. Die Gegenwart von Baryt und Zinkweiß drückt diesen Prozentsatz herab, Kalziumkarbonat würde ihn erhöhen. Man prüft das fragliche Präparat weiter, indem man eine Probe mit verdünnter Salpetersäure behandelt; Rückstand: Bariumsulfat, Ton. Die Lösung filtriert man ab, verdünnt sie stark mit Wasser und fügt so viel Schwefelwasserstoffwasser hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht. Der Niederschlag wird abfiltriert; das Filtrat darf, mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt, keinen weißen Niederschlag geben, ebensowenig mit oxalsaurem Ammoniak. Der erstere Niederschlag würde auf Zink oder Tonerde, der letztere auf die Gegenwart von Kalk deuten. Als Surrogat für Bleiweiß wurde unter anderem das Antimonoxyd empfohlen, welches als Druckfarbe von Schwefelwasserstoff nicht verändert wird. Auch Bleioxychloride sollen als Ersatz für Bleiweiß dienen (Pattinsons Bleiweiß), doch fehlt diesen Surrogaten die deckende Kraft des Bleiweißes. Das beste Surrogat für Bleiweiß ist die Lithopone, siehe S. 102.

Zur Herstellung von Druckfarben können nur die besten Sorten Bleiweiß verwendet werden Zum Ueberdrucken auf Farben, welche freien Schwefel enthalten, darf es (wegen der Bildung von schwarzem Schwefelblei) nicht benutzt werden.

Bleichlorid (Chlorblei) $PbCl_2$, Mol.-Gew. 278, entsteht als schwer löslicher weißer Niederschlag, wenn man zur Auflösung eines Bleisalzes Salzsäure oder ein Chlorid fügt. Die unter dem Namen Kaßlergelb bekannte Farbe ist ein basisches Salz von der Formel: $3PbO \cdot PbCl_2$ und wird erhalten, indem man Glätte, Minium oder Bleiweiß mit Salmiak schmilzt, erstarren läßt, mahlt und schlämmt. Aehnliche Farben sind Montpellier- und Patentgelb.

Bleibromid $PbBr_2$, Mol.-Gew. 367, weiße schwere Kristalle. Das Salz ist lichtempfindlich, indem es sich unter Abgabe von Brom zersetzt, wobei es auch nachdunkelt (R. S. Norris[1]).

Bleijodid (Jodblei) PbJ_2, Mol.-Gew. 460,8, erhält man als gelbes kristallinisches Pulver, wenn man eine Bleinitratlösung warm mit Jodkalium fällt. Dieses Salz wird vom Lichte bei Gegenwart von Luft und Feuchtigkeit unter Bildung von Bleioxyd und Auftreten von freiem Jod zersetzt. Bei Gegenwart von Stärkekleister färbt sich derselbe infolge Bildung von Jodstärke blau (Schönbein). Diese Reaktion wurde wiederholt von verschiedenen Autoren (Roussin) zur Herstellung von Bildern benutzt, welche natürlich nichts weniger als haltbar sind (Valenta[2]). Das Verhalten von Jodblei-Gelatineemulsionen studierte Lüppo-Cramer. Glasplatten, mit solchen Emulsionen überzogen, ergaben bei längerer Belichtung im Sonnenlicht ein physikalisch entwickelbares Bild. Das Bild läßt sich auch mit Stärkekleister entwickeln, wobei die Stärke die Rolle eines chemischen Sensibilisators spielt[3]).

1) Amer. Chem. Journ., 1895, Bd. 17, S. 189.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1892, S. 442, und 1893, S. 485.
3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 35.

Bleisulfat (schwefelsaures Blei) $PbSO_4$, Mol.-Gew. 303, fällt als kristallinischer Niederschlag, wenn Bleisalzlösungen mit Schwefelsäure versetzt werden.

Bleithiosulfat PbS_2O_3, Mol.-Gew. 319. Wenn man ein Bleisalz in wässeriger Lösung mit Natriumthiosulfatlösung zusammenbringt, so entsteht anfangs ein weißer Niederschlag von PbS_2O_3, welcher sich jedoch im Ueberschuß des Fällungsmittels wieder auflöst:

$$Pb(NO_3)_2 + Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 + 2NaNO_3$$
$$PbS_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 = PbS_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3,$$

indem sich das lösliche Doppelsalz: $PbS_2O_3 \cdot 2Na_2S_2O_3$ bildet. Die Lösung dieses Salzes wirkt auf manche Chlorsilberemulsionspapierkopien tonend (Bleitonfixierbad ohne Gold[1])). Das Bleithiosulfat zersetzt sich, in wässeriger Thiosulfatlösung gelöst, nach der Gleichung: $PbS_2O_4 + H_2O = H_2SO_4 + PbS$. Die Reaktion wird durch Belichtung beschleunigt. Lösungen von Bleichlorid-, -bromid-, -jodid-, und -sulfocyanid in Fixiernatron geben bei niedriger Temperatur im Lichte mennigrote Ausscheidungen, während im Dunkeln ein schwarzes Bleisulfid ausfällt. Die ersteren Abscheidungen erwiesen sich als Halogenbleipolysulfide, z. B. $Pb_4S_6Cl_2$, $Pb_3S_4J_2$ usw. Am energischsten wirken kurzwellige Strahlen[2]).

Bleiantimonat $PbSb_2O_6$ dient unter dem Namen Neapelgelb (Giallolino, Jaune de Naples) als gelbe Farbe für Maler- und Druckzwecke.

Bleisulfid (Schwefelblei) PbS, Mol.-Gew. 239, schwarzer Niederschlag, in verdünnter Säure unlöslich, entsteht, wenn Schwefelwasserstoff, Alkalisulfide oder Schwefel in status nascens auf Bleisalze wirken. Lösungen von Bleithiosulfat in Natriumthiosulfatlösung scheiden beim Stehen an der Luft Schwefelblei ab. Dünne Schichten von Schwefelblei werden im Lichte bei Gegenwart von Feuchtigkeit rasch in Bleisulfat umgesetzt. Schönbein[3]) und später Steinheil[4]) erzeugten, ersterer bereits im Jahre 1852, auf diesem Wege Kopien.

Thallium.

Symb. = Tl. Atomgewicht 204.

Thallium ist ein selten vorkommendes, dem Blei in mancher Beziehung ähnliches Element, dessen Verbindungen sehr giftig sind und die Flamme grün färben; es schmilzt bei 290° und oxydiert sich rasch an der Luft. Die Salze des Thalliums sind jenen des

---

1) Ein solches Tonfixierbad erhält man durch Auflösen von 200 g Fixiernatron in 1 Liter Wasser, Zufügen von 30 g Bleichlorid, 40 g Chlorammonium und 20 g Kreidepulver. In der klaren überstehenden Lösung werden die kurz gewässerten Kopien getont. Die Bilder sind bei Ausschluß von Feuchtigkeit und Sonnenlicht ziemlich haltbar (Valenta).

2) Hoffmann und Wölfl, Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., 1904, Bd. 37, S. 249, durch Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 634.

3) Fortschr. d. Phys., 1850, S. 522.

4) Photogr. Mitt., Bd. 8, S. 188.

Bleies sehr ähnlich. Einige Thalliumsalze sind lichtempfindlich. Thallohalogenide werden im Lichte durch Reduktionsmittel (Oxalsäure, organische Oxysäuren) zu Metall reduziert. Eine Lösung von Thallibromid in wässeriger Oxalsäure gehört zu den lichtempfindlichsten Systemen, welche untersucht wurden (A. Benrath[1])). Thallochlorid TlCl färbt sich im Lichte violett (Hebberling[2])). Die Verbindungen des Thalliums finden in der Glasfabrikation zur Herstellung eines das Licht stärker als Bleiglas brechenden Glases Verwendung.

Gruppe des Silbers.

Kupfer, Silber, Quecksilber.

Kupfer.

Symb. = Cu. Atomgewicht 63,57 (63,6).

Das Kupfer kommt sowohl gediegen als in Verbindung mit anderen Elementen in der Natur vor, die wichtigsten Kupfererze sind: Kupferkies $Cu_2S + Fe_2S_3$, Kupferglanz Cu_2S, Malachit $Cu_2(OH)_2CO_3$ und Rotkupfererz Cu_2O.

Das Kupfer wird rein erhalten, wenn man Kupferoxyd im Wasserstoffstrom glüht oder ein lösliches Kupfersalz durch den elektrischen Strom zerlegt (siehe Seite 57). Im Großen wird das meiste Kupfer aus dem Kupferkies durch mehrere Röst- und Schmelzprozesse gewonnen. Kupfer besitzt eine eigentümliche rote Farbe, ist sehr dehnbar und zähe. Es hat das spezifische Gewicht 8,93, schmilzt bei etwas über 1000 ° C und seine flüchtigen Verbindungen färben die Flamme grün. Kupfer ist ein sehr guter Leiter für Elektrizität und Wärme; es ist nach Waterhouse (a. a. O.) lichtempfindlich. Aus seinen wasserlöslichen Salzen wird es durch einige andere Metalle, z. B. Eisen, gefällt. Es läßt sich mit verschiedenen anderen Metallen leicht legieren und seine Legierungen finden in der Industrie vielfache Anwendung. Solche Legierungen sind Messing und Tombak (Zn, Cu), Glockenspeise, antike Bronze und Kanonenmetall (Cu, Sn), Aluminiumbronze (goldähnliche Legierung aus Cu und 5—12 % Al), moderne Bronze (Cu, Zn, Sn), Britanniametall (Cu, Sn, Sb), Argentan, Neusilber (Cu, Zn, Ni).

In der Drucktechnik wird sowohl das reine Kupfer, als auch Messing zur Herstellung von Druckplatten verwendet (siehe Seite 58).

Bezüglich der galvanoplastischen Herstellung von Druckplatten soll an dieser Stelle erwähnt werden, daß man bei galvanoplastischen Arbeiten, welche die Herstellung von Druckplatten zum Zwecke haben, je nach den angestrebten physikalischen Eigenschaften des niederzuschlagenden Kupfers verschiedene Stromdichten pro Quadrat-

1) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., 1914, Bd. 14, S. 213.
2) Ann. d. Pharm., 1865, Bd. 134, S. 11.

dezimeter bei einer Klemmenspannung von 2,5—5 Volt anwendet Eine Stromdichte von etwa 0,6 Amp. liefert ein zähes, aber weiches Metall, eine solche von etwa 2,5 Amp. ein sehr festes, hartes Kupfer. Dr. A. Hübl empfiehlt zur Erzeugung heliographischer Platten wie zur Vervielfältigung derselben die Verwendung einer Stromdichte von etwa 1,3 Amp. und ein 20prozentiges, mit 3 % Schwefelsäure angesäuertes Bad von Kupfervitriol.

Kupfer in Form gewalzter Platten wird für die Zwecke der Heliogravüre und des Kupferemailverfahrens verwendet. Von solchen Platten verlangt man, daß das Kupfer große Zähigkeit und Festigkeit, sowie genügende Homogenität besitze, welchen Anforderungen durchaus nicht alle Sorten von Kupfer entsprechen. Sehr gut geeignet ist hierzu das amerikanische Kupfer; auch das schwedische Rosettenkupfer ist für die Herstellung solcher Platten ein gutes Rohmaterial.

Um das Kupfer auf seine Verwendbarkeit zu Zwecken der Heliogravüre zu prüfen, ätzt man eine Platte mit einem geeigneten Aetzmittel (siehe unten). Die Oberfläche darf bei mäßiger Vergrößerung keine starken Poren, sowie keine Blasen, Flecken oder Adern zeigen.

Kupfer wird von Salpetersäure, chlorhaltiger Salzsäure [ein Gemisch von 300 Teilen Salzsäure, 180 Teilen Kaliumchlorat und 450 Teilen Wasser wird als Aetzwasser für die Zwecke der Radierung von V. Jasper[1]) empfohlen], Ferrisulfat- und Ferrichloridlösungen angegriffen. Die letzteren dienen als Aetzmittel im Kupferemailverfahren und in der Heliogravüre. Es geht dabei die Aetzung nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,Cu + F_2\,Cl_6 = Cu_2\,Cl_2 + 2\,Fe\,Cl_2,$$

die Lösung wirkt bei Heliogravüre um so kräftiger, je verdünnter dieselbe ist. Man verwendet zu Zwecken der Heliogravüre gewöhnlich mehrere Lösungen, während man für den Kupferemailprozeß (siehe diesen) eine Eisenchloridlösung von 35—38 ° Bé benutzt. Auch Kupferchloridlösungen ätzen Kupferplatten, wobei gleichfalls schwerlösliches Kupferchlorür entsteht.

Zum Aetzen von Messingplatten, welche heute wegen ihrer größeren Härte und Zähigkeit zuweilen zur Herstellung von Hochdruckplatten (Emailprozeß) benutzt werden, ist Eisenchlorid das geeignetste Aetzmittel. Man benutzt hierzu am besten ziemlich konzentrierte Lösungen, z. B. 40 ° Bé.

Aetzungen auf Messing werden auch zum Zwecke der Erzeugung von Prägestöcken für Golddruck auf Bucheinbände u. dgl. vorgenommen. In diesem Falle benutzt man als Deckung Asphalt und ätzt mit kräftigen Aetzmitteln, z. B. entsprechend verdünnten Lösungen von Königswasser, denen man Kaliumchlorat beifügt, da rasch tief geätzt werden soll.

Das Kupfer gibt mit Sauerstoff zwei Verbindungen, das Kuprooxyd Cu_2O und das Kuprioxyd CuO. Das Kupfer tritt

1) Photogr. Korresp. 1889, S. 287.

also einwertig und zweiwertig auf; will man an der Zweiwertigkeit des Kupfers festhalten, so kann man in den Kuproverbindungen das Doppelatom $\begin{matrix}Cu-\\|\\Cu-\end{matrix}$, welches zweiwertig ist, da eine Valenz durch Cu selbst gebunden erscheint, und in den Kupriverbindungen das einfache Atom Cu= annehmen.

Kuproverbindungen.

Kuprooxyd (Kupferoxydul) Cu_2O, Mol.-Gew. 143,2. Wird durch Kochen von Kupfersulfatlösung mit Traubenzucker und Aetzkali als rotes Pulver erhalten. Es bildet sich auch, wenn blankes Kupfer an der Luft erhitzt wird, wobei sich dasselbe anfangs lachsrot färbt, während in einem späteren Stadium, wenn die Platte glühend geworden ist, sich ein abblätternder schwarzgrauer Beschlag (Kupferhammerschlag) bildet.

Das Kuprooxyd ist löslich in verdünnten Sauerstoffsäuren. In Ammoniak ist es bei Luftausschluß zu einer farblosen Flüssigkeit löslich, welche Kupferoxydulammoniak enthält; bei Luftzutritt färbt sich die Lösung blau, wird aber bei Gegenwart von Kupfer und Luftabschluß wieder farblos. Carey Lea[1]) verwendete im Jahre 1877 eine Lösung von Kupferoxydulammoniak zum Entwickeln von Chlorsilberbildern auf Papier.

Kuprooxyd färbt Glasflüsse prachtvoll rubinrot, bei Luftzutritt grün. Die roten Kupfergläser (Kupferrubin) werden zu Dunkelkammerscheiben verwendet. Die Kuprosalze, welche sich vom Kupferoxydul ableiten, sind zumeist nur wenig gefärbt und färben sich an der Luft unter Aufnahme von Sauerstoff rasch grün oder blau. Kalilauge fällt aus ihren Lösungen gelbes Kuprohydroxyd $Cu_2(OH)_2$, Ferrocyankalium gibt einen weißen, an der Luft braun werdenden Niederschlag.

Kuprochlorid (Kupferchlorür) Cu_2Cl_2, Mol.-Gew. 198,2, entsteht, wenn blankes Kupfer mit einer Kupferchloridlösung in Berührung kommt (siehe Seite 111). Die braune Lösung gibt beim Verdünnen mit Wasser einen weißen Niederschlag von Cu_2Cl_2. Derselbe wird an der Luft rasch grün, indem ein basisches Salz entsteht; er löst sich leicht in Salzsäure und Ammoniak, sehr schwer in Wasser und ist lichtempfindlich. Kuprochlorid färbt sich im feuchten Zustand im Licht violett bis schwarzbraun (A. Vogel), was wahrscheinlich von der Bildung eines Oxychlorürs herrühren dürfte (Wöhler). Nach M. Gröger[2]) zerfällt das Kuprochlorid im Sonnenlicht in Kupfer und Kuprichlorid nach der Gleichung:

$$Cu_2Cl_2 = Cu + CuCl_2.$$

Diese Reaktion strebt einem Gleichgewichtszustand zu, demzufolge unterbleibt die Lichtreaktion bei Gegenwart von entsprechenden Mengen Kuprichlorid. Eine Emulsion von Kuprochlorid und

1) Eders Handb. d. Phot. 1890, III. Teil, S. 139.
2) Chem. Centralbl. 1901 (II.), S. 1041.

Zitronensäure in Kollodium oder Gelatine ist wenig empfindlich, wird aber sofort lichtempfindlich, wenn man etwas Eisenchlorid zusetzt (Liesegang[1]).

Setzt man eine, am besten vorher bis zur Gelbfärbung erwärmte und dann erkalten gelassene Kupferplatte der Einwirkung von Salzsäuredämpfen aus oder taucht man sie in saure Kupferchloridlösung, so wird sie lichtempfindlich (Becquerel). Bilder auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren. Man versuchte vor Jahren, schwache Kopien auf chlorierten Kupferplatten als Vorlage beim Gravieren und Stechen in Kupfer zu verwenden (Eder).

Kuprobromid (Kupferbromür) Cu_2Br_2, Mol.-Gew. 287, weiß, unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Bromwasser und Salzsäure; es entsteht, wenn Kupfer der Wirkung von Bromdämpfen ausgesetzt wird. Kupferplatten, welche durch Eintauchen in Kupribromid-Ferribromidlösungen oder Bromwasser eine dünne Schicht von Kuprobromid erhalten haben, geben unter einem Negativ belichtet ein Bild, das sich mit Kochsalz- oder Fixiernatronlösung fixieren läßt.

Kuprobromid setzt sich mit wässeriger Silbernitratlösung nach der Gleichung:

$$Cu_2Br_2 + 4\,AgNO_3 = 2\,AgBr + 2\,Ag + 2\,Cu(NO_3)_2$$

um (Verwendung dieses Verhaltens siehe Seite 115).

Sowohl Kuprochlorid als auch das Bromid vermögen in ammoniakalischer Lösung das latente Bild auf Platten und Papieren zu entwickeln (Bunks)[2]). — Auf diese Eigenschaft des Kuprochloridammoniaks hat Lumière im Jahre 1887 aufmerksam gemacht.

Kuprojodid (Kupferjodür) Cu_2J_2, Mol.-Gew. 381. Entsteht, wenn eine Lösung von Kupfersulfat mit Jodkalium versetzt wird, ferner wenn Kupfer mit Jod in Berührung kommt. Setzt man eine blanke Kupferplatte der Einwirkung von Joddämpfen aus, so wird sie lichtempfindlich, Kopien auf solchen Platten lassen sich nicht fixieren.

Eine Emulsion von Cu_2J_2 ist, auf Glas vergossen, lichtbeständig (Lüppo-Cramer)[3]). Nach Schneeberger ist Ammoniak für Cu_2J_2 ein Sensibilisator[4]).

Auch Kuprofluorid ist lichtempfindlich (Renault).

Kuprosulfid (Kupfersulfür) Cu_2S, Mol.-Gew. 159,1. In der Natur als Kupferglanz, entsteht beim Glühen von Kupfer mit dem vierten Teil Schwefel. Es setzt sich mit Silbernitrat in Kupfernitrat, Silbersulfid und Silber um.

Kupriverbindungen.

Kuprioxyd (Kupferoxyd) CuO, Mol.-Gew. 79,6, wird durch Erhitzen von Kuprinitrat als schwarzes Pulver erhalten.

---

1) Photogr. Arch. 1892, S. 317 u. 326.
2) Photogr. News 1897, S. 516.
3) Eders Jahrb. f Phot. f. 1904, S. 13.
4) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1900, S. 541.

Wenn man eine Lösung von Kuprisulfat in Wasser mit verdünnter Kalilauge fällt, erhält man einen voluminösen blaugrünen Niederschlag (Hydrogel) von Kuprihydroxyd $Cu(O \cdot nH_2O)$, derselbe geht beim Kochen in CuO über. Kuprihydroxyd wird unter dem Namen Bremerblau als Pigmentfarbe in den Handel gebracht. Durch Auflösen von $Cu(OH)_2$ in Ammoniak erhält man eine tiefblaue Flüssigkeit (Kupferoxydammoniak), welche die Eigenschaft, Zellulose aufquellen zu machen und zu lösen, besitzt (Schweitzers Reagens). Eine Lösung von Fixiernatron, welche mit Kupferoxydammoniak versetzt wurde, wirkt abschwächend auf Halogensilberentwicklungsbilder (Valenta).

Kuprinitrat (Kupfernitrat, salpetersaures Kupfer) $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 295,6, wird durch Auflösen von Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure erhalten.

Es kristallisiert in großen blauen Kristallen, welche sehr zerfließlich sind, sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Beim Erhitzen gibt das Salz erst basisches Kupfernitrat und dann Kupferoxyd.

In der Photographie wird es zuweilen bei Bereitung von Silberbädern zum Sensibilisieren von Albuminpapier als Zusatz verwendet, z. B. Silbernitrat 80, Kupfernitrat 10, Wasser 1000 Teile. Das Bad gibt haltbarere Papiere und soll sich selbst besser halten. Kuprinitrat dient ferner zur Herstellung von gewissen Farben, welche in der Drucktechnik Verwendung finden.

Kuprikarbonate. Das neutrale Salz, $CuCO_3$, Mol.-Gew. 123,6, ist nicht bekannt, dagegen erhält man durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Soda oder Pottasche einen grünen Niederschlag von basischem Kupferkarbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, welche Verbindung sich in der Natur als Mineral (Malachit) findet. Das basische Kupferkarbonat findet Verwendung in der Galvanostegie (Messingbäder) und bei Herstellung von Kupferfarben (Berggrün).

Kuprichlorid (Kupferchlorid, Chlorkupfer) $CuCl_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 170,6. Wird dargestellt durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung zur Kristallisation. Grüne nadelförmige Kristalle, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Es bildet sich durch Umsetzung von Kupfersulfat mit verschiedenen Chloriden. Das Kupferchlorid findet vielfach Anwendung in der Photographie. Eine alkoholische Kupferchloridlösung zersetzt sich im Lichte unter Bildung von Kupferchlorür. Obernetters Kopierprozeß mit Kupfersalzen besteht darin, daß ein mit Kupferchlorid, Eisenchlorid und Salzsäure präpariertes Papier unter einem Negativ belichtet wird. Es bildet sich an den vom Licht getroffenen Stellen Eisenchlorür, welches das Kupferchlorid zu Kupferchlorür reduziert, so daß beim Baden des Papieres in einer Rhodankaliumlösung an diesen Stellen Kupferrhodanür gebildet wird, welches durch Einwirkung von Ferricyankalium in rotes Ferrocyankupfer verwandelt wird.

Kupferchlorid wird in wässeriger Lösung zum Ausbleichen von Bromsilbergelatinenegativen benutzt. Die Negative nehmen

beim Behandeln mit einer etwa einprozentigen Lösung von Kupferchlorid eine weiße Farbe an, indem an der Oberfläche Chlorsilber gebildet wird; dieses kann durch Fixieren entfernt und so das Bild abgeschwächt werden. Zu diesem Zwecke eignen sich auch Mischungen von Kupfervitriol (120) mit Kochsalz (360) in Wasser (1500) gelöst, welche 1 : 10 verdünnt angewendet werden, und in denen das Kochsalz die Aufgabe hat, das Kupfersulfat in Chlorid umzusetzen, sowie als Fixiermittel (Lösungsmittel für Chlorsilber und für das entstandene Kuprochlorid) zu wirken.

Kupferchlorid erhöht die Empfindlichkeit von Chromatfischleimschichten (Valenta[1]).

Thomson[2]) empfiehlt den Zusatz von Kupferchlorid zur Präparation von Kallityppapieren. In der Cyanotypiepräparation bewirkt Kuprichlorid das Entstehen orangefarbener Töne[3]).

Basisches Kupferchlorid dient als Braunschweigergrün zur Bereitung von Druckfarben.

Kupribromid (Kupferbromid, Bromkupfer) $CuBr_2$, Mol.-Gew. 223,4, entsteht, wenn Kupfersulfat mit einem Bromid in wässeriger Lösung versetzt wird. Es wird als „Verstärker" für Kollodiumnegative in der Reproduktionsphotographie benutzt. Die Negative werden nach dem Fixieren und Waschen in der Lösung gebleicht, wobei sich Kuprobromid nach der Gleichung:

$$Ag_2 + 2\,CuBr_2 = 2\,AgBr + Cu_2Br_2$$

bildet und dann mit verdünntem Pyrogallol-Ammoniakentwickler oder Silbernitratlösuug behandelt, wodurch ein braunes bzw. grauschwarzes Bild erhalten wird[4]). Eine kupribromidhaltende Bromkaliumlösung dient zum Abschwächen von schwefelgetonten Bromsilberbildern, indem das restliche Silber in AgBr übergeführt und dann durch Fixieren entfernt wird (Harry E. Smith[5])).

Kuprijodid (Kupferjodid, Jodkupfer) CuJ_2, Mol.-Gew. 317,4, ist im freien Zustand nicht bekannt, da es beim Entstehen sofort in Kuprojodid und Jod zerfällt.

Eine Lösung von Kuprisulfat (6,5) in Wasser (90) mit einem Zusatz von KJ (6,5) und KBr (1,3) in Wasser (30) dient als Verstärker für photographische Silberbilder, welche in demselben ausbleichen und dann, mit einem Entwickler behandelt, eine schwarze Farbe annehmen.

Kuprisulfat (Kupfersulfat, schwefelsaures Kupfer) $CuSO_4 + 5H_2O$, Mol.-Gew. 249,6, große blaue Kristalle, welche als Kupfervitriol bekannt sind und durch Auflösen von Kupferhammerschlag oder geröstetem Kupferkies in Schwefelsäure fabrikmäßig erzeugt werden. Beim Erhitzen verliert das Kupfersulfat sein Kristallwasser und verwandelt sich in ein weißes Pulver,

1) Photogr. Korresp. 1914, S. 329.
2) Photogr. News 1906, S. 1042.
3) Photogr. Chron. 1902, S. 281.
4) Die Verstärkung mit Silbernitratlösung gelingt nur dann gut, wenn das gebleichte Negativ noch feucht mit der Silberlösung behandelt wird, da sich das Kuprobromid an der Luft rasch oxydiert.
5) Brit. Journ. Phot. 1908, S. 138.

welches das Bestreben hat, Wasser anzuziehen und infolgedessen zum Entwässern von wasserhaltigen Flüssigkeiten (Herstellung von absolutem Alkohol) benutzt wird. Kupfervitriol löst sich in Wasser (1 Teil in etwa 40 Teilen von 15 ° C). Die Lösung setzt sich mit Eisen in der Weise um, daß Eisenvitriol und Kupfer entstehen: $CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$ (Gewinnung des Kupfers aus kupfervitriolhaltigen, sogenannten Zementwässern als Zementkupfer). Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit Ammoniak, so entsteht anfangs ein Niederschlag von Kuprihydroxyd, welcher sich im Ueberschuß von Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit löst, diese Eigenschaft kommt allen Kupfersalzen zu; es entstehen die betreffenden Ammoniakverbindungen, z. B. in unserem Falle Kupfersulfatammoniak $CuSO_4 \cdot 4NH_3 + H_2O$.

Mit Kupfersulfatlösung getränktes Papier ist lichtempfindlich[1]). Kupfervitriol findet gleich dem Kupferchlorid Verwendung im Chromatfischleimkopierprozeß als die Lichtempfindlichkeit erhöhender Zusatz. Valenta.

Der Kupfervitriol findet ferner Anwendung in der Galvanoplastik, als Zusatz zum Eisenentwickler im nassen Kollodiumverfahren, sowie zur Herstellung von Abschwächern und Verstärkern für Negative und zu Tonungsbädern für Bromsilberpapierkopien.

Einen guten derartigen Verstärker erhält man durch Zusatz von so viel Ammoniumkarbonatlösung zu einer Kupfervitriollösung (5 : 1000), bis der anfangs entstehende Niederschlag gelöst wurde, Vermischen mit einer Lösung von 12 g Blutlaugensalz (rot) in 700 ccm Wasser und weiteren Zusatz von gesättigter Ammoniumkarbonatlösung bis zur erfolgten Auflösung des Niederschlages (Eder[2])). Diese Lösung ist auch ein gutes Rötelton-bad für Bromsilberpapierbilder. — Zum letzteren Zweck dient auch eine Lösung von Kupfersulfat, welche mit einer solchen vom neutralen Kaliumzitrat und Ferricyankalium vermengt wurde Ein Zusatz von Rhodankalium macht sie geeignet zur Tonung von Platindrucken[3]).

Kupferthiosulfat CuS_2O_3, Mol.-Gew. 175,6, entsteht durch Umsetzung von Kuprisalzen mit Natriumthiosulfat in wässeriger Lösung; mit überschüssigem Natriumthiosulfat bildet es ein lösliches Doppelsalz. Die Lösung dieses Salzes färbt sich mit Ammoniak, wie alle Kuprisalze, intensiv blau. Derartige, überschüssiges Fixiernatron enthaltende Lösungen wirken kräftig und gleichmäßig abschwächend auf Halogensilberbilder (Valenta)[4]).

Einen solchen Abschwächer erhält man durch Versetzen einer zehnprozentigen Fixiernatronlösung mit einer Lösung von 25 g Kupfervitriol in 100 ccm Ammoniak, von welch letzterer man auf je 100 ccm Fixiernatronlösung einige Kubikzentimeter fügt und etwas Ammoniak zusetzt.

Kuprisulfid (Kupfersulfid, Schwefelkupfer) CuS, Mol.-Gew. 95,6. Wird als schwarzer Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Kupfersalzes, sowie beim Versetzen einer solchen Lösung mit Schwefelalkalien gewonnen.

1) Eders Jahrb. f Phot f. 1896, S. 444, aus Photogr. Archiv 1895, S. 198.
2) Photogr. Korresp. 1899, S. 537.
3) Photogr. Mitt. 1903, S. 302.
4) Photogr. Korresp. 1917, Bd. 54, S. 54.

Kupferarsenverbindungen. Das Kupfer gibt mit arseniger Säure eine Reihe von mehr oder weniger lebhaft grün gefärbten Verbindungen, welche als Maler- und Druckfarben Anwendung fanden, z. B. Scheeles Grün, Schweinfurtergrün u. a. Diese Farbstoffe besitzen zwar (und dies gilt insbesondere für den letzteren) ein besonders lebhaftes Feuer und sind sehr haltbar, aber sie sind auch ebenso giftig und sollen deshalb nicht verwendet werden.

Silber.

Symb. = Ag. Atomgewicht 107,88 (108).

Das Silber kommt gediegen vor und findet sich außerdem in Verbindung mit Schwefel, Chlor usw. in verschiedenen Erzen (Silberglanz, Hornsilber, Fahlerze, Rotgüldenerze), sowie in kleinen Mengen in Bleiglanzen, diese letzteren liefern dann bei der hüttenmännischen Verarbeitung silberhaltiges Blei (Werkblei), aus dem das Metall durch Glühen in Flammöfen unter Luftzutritt, wobei das Blei oxydiert wird, während das Silber intakt bleibt, gewonnen wird (Treibarbeit).

Die Eigenschaft des Silbers, sich im metallischen Quecksilber leicht zu lösen (sich mit Quecksilber zu amalgamieren), wird gleichfalls zur Gewinnung des Silbers verwendet (Amalgamationsprozeß), das Silberamalgam wird dann durch Destillation zerlegt, wobei reines Silber in den Retorten zurückbleibt.

Beim hydrometallurgischen Prozeß wird das Silber in geeigneter Weise aus den gerösteten Erzen in wässerige Lösung gebracht und aus diesen Lösungen durch Kupfer gefällt.

Das sogenannte reine Silber des Handels ist meist etwas kupferhaltig und führt außerdem häufig Spuren anderer Metalle. Um aus diesem Silber chemisch reines Silber herzustellen, löst man es in verdünnter Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung warm mit Salzsäure, wäscht das gefällte Chlorsilber und reduziert mit einem geeigneten Reduktionsmittel, z. B. Hydroxylamin und Ammoniak. Man erhält das Silber in diesem Falle als graues, nichtglänzendes Pulver, das, wenn es geschmolzen wird, eine reinweiße Farbe und jenen Glanz annimmt, der dem Silber eigentümlich ist.

Silber ist im reinen Zustand ziemlich weich, weshalb es zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen, Münzen usw. niemals rein, sondern stets mit anderen Metallen (Kupfer, Gold) legiert verwendet wird[1]). Es besitzt ein spezifisches Gewicht von 10,575, läßt sich zu dünnen Blättchen auswalzen und ausschlagen (Blattsilber) und zu Draht ziehen. Bei 960 ° C schmilzt das Silber, es läßt sich im Knallgasgebläse verflüchtigen, wobei es einen blauen Dampf gibt, welcher kondensiert werden kann (Destillation des Silbers). Das

1) Gebrauchsgegenstände enthalten gewöhnlich 75 % Silber und 25 % Kupfer, Münzen 90 % Silber und 10 % Kupfer. In Oesterreich sind gesetzlich vier Nummern (1—4) von Silberlegierungen gültig, welche 95, 90, 80 und 75 % Silber enthalten, was auf den daraus hergestellten Gegenständen durch ein eingepreßtes Zeichen, die „Punze", ersichtlich gemacht ist.

geschmolzene Silber absorbiert aus der Luft Sauerstoff und gibt denselben beim Erstarren unter Spritzen wieder ab.

Mit den Halogenen, sowie mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht.

Durch sukzessives Zufügen von Silbernitrat (42 g) zu einer aus Aetznatron (40 g), braunem Dextrin (40 g) und Wasser (2000 ccm) bestehenden Lösung erhält man eine grüne Flüssigkeit, welche Silber im kolloiden Zustand enthält (Carey Lea[1]), das aus dieser Lösung durch Zusetzen von gleichen Teilen verdünnter (3—7 %) Schwefelsäure rot, durch Eisensulfat und Seignettesalz gelb, auf Zusatz von Alkali zu letzterem Fällungsmittel aber blau gefällt wird. Lea bezeichnet diese Niederschläge als allotropische Modifikationen des Silbers. J. C. Blake unterscheidet vier allotropische Modifikationen von Silber, welche im durchfallenden Licht undurchsichtig, blau, gelb und rot gefärbt erscheinen, wenn man sie in genügend dünnen Schichten betrachtet.

Man erhält kolloides Silber durch Zerstäuben von Silberdrähten mittels des Flammbogens elektrischer Ströme von genügender Spannung unter Wasser (Bredig[2]).

Kolloides Silber verhält sich anders als das grobkörnige Silber gegen Schwefelammonium. Es wird dadurch lichter gefärbt, und die Lösung gibt erst beim Kochen schwarzes Ag_2S, welches zu Boden fällt (Valenta[3]). Metallisches Silber ist lichtempfindlich; man erhält, wenn man eine versilberte Glas- oder Kupferplatte unter einer Matrize dem Sonnenlicht längere Zeit aussetzt, ein sichtbares Lichtbild, welches deutlicher wird, wenn man die Platte Quecksilberdämpfen aussetzt (Waterhouse[4]).

Das Silber bildet zwei Reihen von Salzen, die Silbersubsalze und die normalen Silbersalze. Die letzteren Salze sind, wenn die Säure farblos war, ebenfalls farblos und meistens unlöslich oder schwer löslich.

Die löslichen Silbersalze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagenzien: Chlorwasserstoffsäure fällt weißes käsiges Chlorsilber, welches am Lichte violett wird und im Ueberschuß des Fällungsmittels unlöslich, dagegen löslich in Ammoniak, Cyankalium- oder Natriumthiosulfatlösung ist.

Ammoniak bewirkt die Bildung eines braunen Niederschlages, der im Ueberschuß von Ammoniak löslich ist. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelsilber, desgleichen Schwefelammonium. Reduktionsmittel, z. B. Formaldehyd und Ammoniak, Eisenvitriollösung u. a., reduzieren metallisches Silber; ersteres reduziert es als Silberspiegel, welcher die Wände des Glasgefäßes belegt, in dem die Reaktion vor sich geht. Durch Reduktion hergestellte Silberspiegel erscheinen im durchfallenden Licht sehr schwach bläu-

1) Phil. Magaz., 2 [6], Bd. 32, S. 337.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898.
3) Photogr. Korresp. 1901, Bd. 38, S. 303.
4) Brit. Journ. Photogr. 1899, S. 645; Arch. f. wiss. Photogr. 1900, S. 195.

lich. Sie schneiden das übrige sichtbare Licht ab, sind aber für Ultraviolett in hohem Grade durchlässig. Man verwendet deshalb versilberte Quarzplatten als Lichtfilter, um mit Quarzlinsen die unsichtbaren ultravioletten Beleuchtungseffekte zu photographieren.

Kaliumchromat gibt einen roten Niederschlag. Jodkalium einen gelben. Zyankalium gibt eine weiße Fällung, welche im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist.

Durch zahlreiche Substanzen wird aus den Lösungen der Silbersalze das Metall gefällt. Phosphor fällt Metall neben wenig Phosphorsilber. Molybdän und Wolfram reduzieren aus sauren oder aus alkalischen Silberlösungen das Silber quantitativ, desgleichen Zink, Kadmium, Blei, Eisen, Mangan, Kupfer, Messing, Quecksilber, Wismut, Antimon, Arsen und Silicium. Unterphosphorige und phosphorige Säure reduzieren in saurer und alkalischer, Uranoxydul- und Uranoxydsalze in alkalischer Lösung. Ferrosulfat fällt unvollständig, desgleichen Zinnchlorür und Kupferoxydul[1]). Hydroxylamin und zahlreiche organische Körper reduzieren Silber aus den Lösungen seiner Salze (siehe Entwicklersubstanzen).

Die Silbersalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich. Diese Lichtempfindlichkeit ist bei manchen Silberverbindungen unter bestimmten Umständen eine so große, daß sie von keinem anderen lichtempfindlichen Präparate erreicht wird. Deshalb bilden die Silbersalze die Grundlage der meisten photographischen Negativ- und Positivprozesse.

Im folgenden gebe ich einen kurzen Ueberblick über jene wichtigeren photographischen Verfahren, welche auf der Verwendung von Silbersalzen beruhen.

a) Negativprozesse.

1. Das Kollodiumverfahren, auch kurz „nasses Verfahren“ genannt. Zum Zwecke der Herstellung der lichtempfindlichen Platte wird bei diesem, heute fast nur mehr in den Ateliers der Reproduktionsphotographen benutzten Verfahren eine Auflösung von Pyroxylin in Aether-Alkohol, das Rohkollodium (siehe dieses) mit der Lösung der betreffenden Jodide und Bromide, der „Jodierung“, vermischt.

Das so erhaltene „jodierte Kollodium“ wird auf entsprechend gereinigte Glasplatten gegossen und erstarren gelassen. Dann wird die so vorbereitete Platte bei Ausschluß des Tageslichtes (in einem mit gelben Scheiben versehenen Raume: der Dunkelkammer) in eine Schale mit einer Silbernitratlösung in Berührung gebracht („gesilbert“). Es bildet sich durch Wechselwirkung in der Schicht Jod- und Bromsilber. Die Platte wird nun in der Kamera belichtet, wobei ein unsichtbares Lichtbild entsteht, welches in der Dunkelkammer mit einer Silber reduzierende Substanzen enthaltenden Flüssigkeit (in unserem Falle eine Eisenvitriollösung),

1) Siehe Fehling, Handwörterbuch der Chemie, VI. Bd, S. 709.

dem „Entwickler“, behandelt wird. Durch den Entwickler wird auf der Bildschicht aus der derselben vom Sensibilisieren her anhaftenden Silbernitratlösung Silber durch Reduktion abgeschieden, welches sich an den vom Licht getroffenen Stellen ablagert, indem diese Stellen durch die Belichtung die Eigenschaft erhalten haben, im status nascendi befindliche Silberpartikelchen anzuziehen. Wir nennen diese Art der Hervorrufung des latenten Lichtbildes „Physikalische Entwicklung“.

Bei der Belichtung findet nach H. W. Vogel[1]), Abney, Reisig u. a. folgender Vorgang statt:

$$1.\quad 12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J,$$

$$2.\quad 6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3.$$

Es entsteht also an den vom Licht getroffenen Stellen Silbersubjodid und freies Jod, dieses wird durch das Silbernitrat sofort wieder in Jodsilber und jodsaures Silber umgesetzt. Das vorhandene Silbernitrat wirkt befördernd auf die Zersetzung, indem es das freiwerdende Jod wegschafft. Man nennt solche Stoffe, welche auf die Zersetzung der Silberhaloidverbindung durch das Licht fördernd wirken, indem sie das freiwerdende Halogen fortschaffen, „chemische Sensibilisatoren“ (H. W. Vogel, a. a. O.).

Nach dem Waschen der entwickelten Platten mit Wasser und Entfernen der unzersetzten Silberhalogenverbindungen mittels geeigneter Lösungsmittel (Cyankalium, Natriumthiosulfat), „Fixieren der Bilder“, werden dieselben abgespült und getrocknet. Man hat nun ein sogenanntes Negativ, d. h. ein Bild, bei welchem die hellen vom Licht getroffenen Stellen des Originals in der Durchsicht dunkel sind, während jene Stellen, wo kein Licht war, die Schatten, durchsichtig, also umgekehrt wie beim Original beleuchtet erscheinen.

Das Kollodiumverfahren war früher allgemein geübt, heute wird es, hauptsächlich wegen der geringen Empfindlichkeit der Platten, kaum noch zu Porträtaufnahmen verwendet, wohl aber sehr häufig zu Reproduktionen, wozu es sich wegen der Billigkeit, bei großer Feinheit des Kornes, Klarheit und guter Deckung der Negative vorzüglich eignet.

2. Der Kollodiumemulsionsprozeß wird heute in allen großen Reproduktionsanstalten zur Aufnahme von Gemälden verwendet. Bei diesem Verfahren bereitet man sich dadurch, daß man ein in Alkohol-Aether lösliches Bromsalz im Rohkollodium auflöst und nun partienweise die zur Fällung notwendigen Mengen alkoholischer Silbernitratlösung zufügt, eine Flüssigkeit, welche das Bromsilber in sehr fein verteiltem Zustand (suspendiert) enthält, eine sogenannte Emulsion; dieselbe wird nach dem Fällen mit Wasser, Waschen und Wiederauflösen in Alkohol-Aether, mit oder ohne Glyzerinzusatz auf Platten gegossen, welche entweder feucht in der Kamera exponiert werden oder (seltener) als „Trockenplatten“ Verwendung finden.

---

1) H. W. Vogel, Lehrbuch der Photographie, I. Bd.

Diese Platten sind gewöhnlich an und für sich nicht viel empfindlicher als jene des nassen Verfahrens, und werden mit Hilfe alkalischer Entwicklerflüssigkeiten (z. B. alkalische Pyrogallol-, Hydrochinon-, Glycinlösungen, siehe diese) entwickelt. Der Vorgang hierbei ist ein anderer als beim nassen Kollodiumverfahren. Das bei der Belichtung entstandene Silbersubbromid wird durch den alkalischen Entwickler reduziert, wobei metallisches Silber ausgeschieden wird, aus dem das Bild besteht. Wir nennen eine solche Entwicklung eine „Chemische Entwicklung". Die vom Licht nicht getroffenen und auch vom Entwickler nicht reduzierten Bromsilberteilchen werden durch Behandeln mit Fixiernatronlösung entfernt (das Bild wird fixiert). Nachdem die Zersetzung des Bromsilbers durch die Wirkung des Lichtes analog wie beim nassen Kollodiumverfahren unter Abscheidung von freiem Brom erfolgt, ist es klar, daß auch hier die Gegenwart von „chemischen Sensibilisatoren" günstig auf die Erhöhung der Empfindlichkeit der Platten wirken muß.

Durch Zusätze von gewissen Farbstoffen (optische Sensibilisatoren, siehe diese) zur Emulsion oder Baden der Platten in den Lösungen dieser Farbstoffe erhalten diese die Eigenschaft, für gewisse Strahlen (grün, gelb, rot) empfindlich zu werden, für welche gewöhnliche Bromsilberplatten nicht empfindlich oder nur wenig empfindlich sind, und man ist imstande, die verschiedenen Farben im richtigen Helligkeitswert zu photographieren (Orthochromatische Photographie).

3. Gelatineemulsionsverfahren: Dieses heute in der Moment-, Porträt- und Landschaftsphotographie fast allgemein angewendete Verfahren hat infolge seiner großen Vorzüge (hohe Empfindlichkeit der Platten, leichte Handhabung usw.) das Kollodiumverfahren zu obigen Zwecken vollkommen verdrängt. Das Wesen des Verfahrens besteht im folgenden: Man bereitet durch Versetzen einer bromidhaltigen Gelatinelösung mit entsprechenden Mengen von in Wasser gelöstem Silbernitrat eine Emulsion, welche erstarren gelassen, gewaschen und wieder geschmolzen wird, so daß sie außer Gelatine nur Bromsilber enthält, gießt diese Emulsion auf Glasplatten, Zelluloidfolien (Films) oder sonst eine geeignete Unterlage und läßt sie erstarren und trocknen.

Zur Entwicklung dienen außer dem Ederschen Eisenoxalatentwickler noch alkalische sulfithaltige Lösungen gewisser organischer Verbindungen (Pyrogallol, Hydrochinon, Metol, Glycin u. a.). Die Entwicklung ist eine chemische (siehe oben).

Ebenso wie Bromsilber, werden Chlor- und Jodsilber zur Herstellung von Gelatineemulsionstrockenplatten für bestimmte Zwecke verwendet.

b) Positivprozesse.

1. Direkte Kopierprozesse. Solche Prozesse sind das Albuminverfahren, das Verfahren mit Salzpapier, ferner die Verfahren mit den modernen Auskopieremulsionspapieren u. a.

Beim Albuminprozeß wird Rohpapier mit einer dünnen Schicht von chlorammoniumhaltigen Albumin überzogen und vor dem Gebrauch durch Schwimmenlassen auf einer zehnprozentigen Silbernitratlösung „sensibilisiert", getrocknet und unter einem Negativ belichtet.

Salzpapier stellt man durch „Salzen" und darauffolgendes „Silbern" von (vorpräpariertem) Rohpapier her. Die modernen Emulsionspapiere für den Auskopierprozeß sind Kopierpapiere, deren lichtempfindliche Schicht aus Chlorsilbergelatine (Aristopapier) oder -kollodiumemulsionen (Zelloidinpapier) usw. besteht. In allen Fällen aber enthält die betreffende Bildschicht einen Ueberschuß an Silbernitrat, während die für die Entwicklung bestimmten Papiere keinen solchen enthalten.

Die Belichtung erfolgt bei allen diesen Papieren in der Art, daß dieselben unter einem Negativ in geeigneten Vorrichtungen (Kopierrahmen) der Einwirkung des Lichtes so lange ausgesetzt werden, bis ein kräftiges Bild erscheint, welches bezüglich Verteilung von Licht und Schatten dem Original entspricht (positives Bild).

Für den Auskopierprozeß bestimmte Papiere lassen sich mit geeigneten (sauren) Entwicklern hervorrufen; dieser Prozeß ist als physikalische Entwicklung aufzufassen.

Der Auskopierprozeß wird auch zur Herstellung von Kopien auf Holz für die Zwecke des Xylographen angewendet (Photoxylographie).

Positive Kopien mittels Entwicklung. Zur Herstellung solcher Kopien werden Chlor-, Chlorbrom- (Gaslicht-) und Bromsilberemulsionspapiere verwendet, welche in der beim Negativprozeß geschilderten Art behandelt werden, nur mit dem Unterschied, daß man die Belichtung unter Benutzung eines Negativs vornimmt, das Resultat also ein Positiv ist.

Man kann auch auf Glasplatten, welche mit den betreffenden Emulsionen überzogen sind, in derselben Weise Positivbilder erhalten (Diapositive); dieselben werden zur Herstellung von Stereoskopbildern, Fensterbildern u. dgl. verwendet.

2. Indirekte Kopierprozesse. Außer den bisher angeführten Verfahren kommen noch diejenigen in Betracht, bei denen das Silber nicht direkt vom Licht reduziert wird, sondern bei denen andere Metallsalze, z. B. Eisensalze, diese Reduktion vermitteln; so zersetzen sich Lösungen organischer Eisenoxydsalze, sowie jene von Uranylsalzen im Licht unter Bildung der entsprechenden Ferro- bzw. Uranosalze. Ist gleichzeitig ein Silbersalz zugegen, so wird dasselbe unter gewissen Verhältnissen reduziert und es entsteht ein Silberbild (Kallitypie, Similiplatinprozeß, Woodlytypie usw.).

Im Negativprozeß spielen Jod- und Bromsilber, im Positivprozeß dagegen Chlorsilber und gewisse organische Silberverbindungen eine Hauptrolle. Die Ferrotypie ist ein Positivprozeß, welcher darauf beruht, daß man durch Anwendung von geeigneten

Entwicklern auf schwarzlackierten Eisenplatten, welche mit Jodsilberkollodium oder mit Bromsilbergelatineemulsion überzogen sind und in der Kamera belichtet wurden, einen weißen Silberniederschlag hervorbringt oder das schwarze Silberbild durch geeignete Mittel in ein weißes Bild umwandelt (Anwendung von Quecksilbersalzen), so daß sich das Negativ dem Auge als Positiv präsentiert. Neuerer Zeit werden mit einer Bromsilbergelatineschicht versehene Ferrotypplatten bei der Photographie mit Röntgenstrahlen verwendet.

Verbindungen des Silbers mit Sauerstoff.

Silbersuboxyd (Silberoxydul) Ag_4O, Mol.-Gew. 447,6. Guntz[1]) gibt an, daß durch Einwirkung von Wasserdampf auf das Sulfür Ag_4S die Verbindung Ag_4O entsteht. Die von anderen Forschern aus Silbercitrat und anderen Silbersalzen durch Reduktion erhaltenen Produkte, welche für Ag_4O gehalten wurden, haben sich als Gemenge von Silber und Silberoxyd erwiesen[2]).

Silberoxyd Ag_2O, Mol.-Gew. 231,8, ist ein schwarzes Pulver, welches in Form eines graubraunen Niederschlages erhalten wird, wenn man eine Silbernitratlösung mit Alkalilauge, Baryt- oder Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, den Niederschlag abfiltriert, auswäscht und trocknet.

Es ist in der Wärme nicht sehr beständig, sondern zerfällt bei mäßig hoher Temperatur (250 ° C) in Sauerstoff und Silber. In Ammoniak ist es leicht löslich. Im Licht (sowohl im weißen als im violetten) wird es verändert, indem Suboxyd gebildet wird; bei Gegenwart von organischen Substanzen mengt sich Metall bei (Hunt, H. W. Vogel). Silberoxyd hat die Tendenz, sich beim Belichten sukzessiv nach dem Schema:

$$2\,Ag_2O \longrightarrow Ag_4O + O \longrightarrow 2\,Ag_2 + O_2$$

zu zersetzen. Die Gegenwart organischer Substanzen befördert die Zersetzung (Lemoine[3])).

Wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit Ammoniak behandelt, oder eine ammoniakalische Silberlösung mit Kalilauge versetzt, entsteht ein sehr explosiver Körper: Berthollets Knallsilber.

Das Silberoxyd ist eine starke Base, es zieht feucht Kohlensäure aus der Luft an. Aus Salzlösungen fällt es die Oxyde der betreffenden Metalle (Cr, Zn, Bi, Co, Cu, Hg) vollständig. Die Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle werden zersetzt; in Wasser verteilt, setzt es sich mit Chlor in Silberchlorid, Chlorat, Hypochlorit und unterchlorige Säure um (Star), mit Jod zu Jodid und Jodat. Gold- und Platinchloridlösungen werden unter vollständiger Fällung der Metalle zersetzt.

Silberperoxyd (Silbersuperoxyd) Ag_2O_2, Mol.-Gew. 247,8, entsteht, wenn Silberpulver der Einwirkung von Ozon ausgesetzt wird; nach Berthelot bildet es sich bei der Einwirkung

1) Compt. rend, Bd. 112, S 861.
2) Fehling, Handwörterbuch der Chemie, Bd. 6, S. 707; Graham-Otto, Handbuch der Chemie 1889, IV. Bd., II. Abteilung, S. 1772.
3) Photogr. Mitt., Bd. 18, S. 244.

von Wasserstoffsuperoxyd auf Silber oder Silberoxyd. Silberperoxyd wirkt gerbend auf Gelatine. Lüppo Cramer[1]).

Es ist ein grauschwarzes Pulver, welches sich in kalter Salpetersäure zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löst. Beim Erwärmen gibt diese Lösung Sauerstoff ab. Mit Salzsäure entsteht Chlor, mit Ammoniak wird Stickstoff frei, indem sich eine farblose Lösung von Silberoxyd bildet.

Silbersubsalze.

Die Silbersubsalze spielen eine wichtige Rolle in der Photographie; ihr Vorhandensein wurde früher zur Erklärung einer Reihe von Reaktionen, welche bei photographischen Verfahren auftreten, angenommen. Die Existenz der Silbersubsalze wurde durch Guntz sichergestellt, welchem es gelang, durch Elektrolyse von Silberfluorid unter Anwendung von Silberelektroden reines Silbersubfluorid Ag_2F als gelbes kristallisches Pulver darzustellen. Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff oder von Phosphortrichlorid auf diese Verbindung wird das Silbersubchlorid (Silberchlorür) als violettschwarzes Pulver erhalten.

Das Silbersubchlorid Ag_2Cl, Mol.-Gew. 251,3, spaltet sich beim Erhitzen in Silberchlorid und metallisches Silber:

$$Ag_2Cl = Ag + AgCl.$$

Bei Behandlung mit Cyankalium oder Fixiernatron liefert es metallisches Silber neben Cyansilber bzw. Silberthiosulfat. Dies ist die Ursache, weshalb Photographien in natürlichen Farben, nach den älteren Methoden hergestellt, nicht fixierbar sind. Dieses Verhalten des Silbersubchlorids gegen Fixiernatronlösungen erklärt auch das „Zurückgehen" (Schwächerwerden) photographischer, mittels des Auskopierprozesses erhaltener Bilder im Fixierbad. Man erhält Silberchlorür auch, wenn man Chlorsilber dem Licht aussetzt; dabei wird Chlor frei und es tritt unter Violettfärbung der Masse die Bildung von Silbersubchlorid ein. Bei diesen Prozessen wird das vorhandene Silberchlorid nur zum Teil in Subchlorid übergeführt. Carey Lea[2]) nimmt an, daß in stark dunkelgefärbten Chlorsilberschichten auf 20 Mol. Silberchlorid nicht mehr als 1 Mol. Silbersubchlorid vorhanden ist. Die so erhaltenen Schichten von Chlorsilber und Silbersubchlorid sind farbenempfindlich, d. h. wenn man eine solche Schicht unter farbigen Gläsern oder mittels des Spektrums belichtet, entstehen Farben, die jenen entsprechen, welche auf die Schichten eingewirkt haben.

Eine kolloide Lösung von Silber hat die Eigenschaft, daß sie, wenn man ihr verschiedene Mengen Chlor oder Brom in Wasser gelöst zuführt, sich mit denselben verbindet, wobei charakteristisch gefärbte Verbindungen entstehen, welche als feste Lösungen von farbigem Silbersubhaloid in weißem Chlorsilber (Bromsilber) auf-

1) Kolloidchemie und Photographie 1908, S. 121.
2) Photogr. Korresp. 1887, S. 289.

zufassen sind. Für sie hat Carey Lea den Namen Photochlorid (Photobromid) vorgeschlagen[1]).

Wenn man eine Kupferplatte, welche mit Silber plattiert ist, oder eine reine Silberplatte in Salzsäure taucht und zur positiven Elektrode eines galvanischen Stromes macht, so wird dieselbe sich infolge Bildung von Silbersubchlorid an der Oberfläche schwarzgrau bis grauviolett färben. Dasselbe Resultat erzielt man durch Baden der Platten in Kupferchlorid- bzw. Eisenchloridlösungen, wobei Silbersubchlorid und Kupfer- bzw. Eisenchlorür entstehen. Wenn man zwei solche mit einer Schicht von Silbersubchlorid überzogene Silberplatten in zweiprozentige Schwefelsäure bringt und die durch die Säure voneinander getrennten Platten mittels eines Drahtes mit einem empfindlichen Galvanometer verbindet, so wird man bemerken, daß, sobald Licht auf die eine Platte fällt, die Nadel des Galvanometers einen Ausschlag gibt, der um so größer ist, je stärker die Lichtquelle war. Es ist also unter dem Einfluß des Lichtes ein elektrischer Strom entstanden. E. Becquerel[2]) benutzte diese Tatsache zur Konstruktion seines elektrischen Photometers.

Mit Silbersubchlorid bedeckte Silberplatten wurden weiter von Becquerel und von Niepce zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben verwendet[3]). Chlorsilberpapier, durch Schwimmenlassen des Rohpapieres auf einer Kochsalzlösung und nach erfolgtem Trocknen auf einer Silbernitratlösung dargestellt, oder Chlorsilbergelatine-(Aristo-) sowie Zelloidinpapier gibt ebenfalls, wenn selbiges vorher im Licht anlaufen gelassen wurde, die Farben mehr oder weniger deutlich wieder (Verfahren von Poitevin, Kopp, Vereß u. a.[4])).

Silbersubbromid (Silberbromür) Ag_2Br, Mol.-Gew. 295,7, entsteht nach der Subhaloidtheorie bei der Belichtung von Silberbromid: $2\,AgBr = Ag_2Br + Br$. Es spielt bei den photographischen Entwicklungsprozessen mit Bromsilber eine Rolle.

Silbersubjodid (Silberjodür) Ag_2J, Mol.-Gew. 342,7, kann aus Silbersubfluorid durch Einwirkung von Schwefeljodür oder durch Ueberleiten von Jodwasserstoff dargestellt werden.

Läßt man Schwefelwasserstoff auf das Silbersubjodid einwirken, so entsteht schwarzes Silbersubsulfid Ag_4S; erhitzt man das Silbersubsulfid auf 160°, während Wasserdampf darüber geleitet wird, so entsteht Silbersuboxyd (Guntz a. a. O.)

---

1) Nach den Arbeiten von Reinders wären die Photochloride Silberchlorid, das durch kolloidales Silber wie durch ein Pigment gefärbt ist Chem. Weeltblad 1910, Bd. 7, S 961; Zeitschr. f. phys Chemie 1911, Bd. 77, S 213, 356, 677.

2) La Lumière, ses causes et ses effets, Bd. II, S. 121.

3) Siehe Eders Handb. d. Photogr. 1891, I. Bd, I. Hälfte, S. 146.

4) Siehe E Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1912.

Normale Silbersalze.

Silbernitrat (salpetersaures Silber, Silbersalpeter, Höllenstein, Lapis infernalis) $AgNO_3$, Mol.-Gew. 169,9 (170). Wenn man ein Stück reines Silber in Salpetersäure bringt, so wird dasselbe insbesondere beim Erwärmen rasch unter Entwicklung von braunen Dämpfen gelöst. Die Lösung gibt nach dem Abdampfen zur Trockene und Auflösen in wenig warmem Wasser beim Stehen tafelförmige, farblose Kristalle von Silbernitrat (10 Teile Silber entsprechen etwa 15 Teilen Silbernitrat). Gewöhnlich wird das Silbernitrat aus kupferhaltigem Silber hergestellt, da das Silber des Handels (Münzen, Gebrauchssilbergegenstände), wie bereits erwähnt wurde, kupferhaltig ist. Um aus solchem Silber reines Silbernitrat herzustellen, kann man wie folgend verfahren. Man löst das Material in mäßig starker Salpetersäure bis zur völligen Sättigung derselben auf und fällt aus einem Teil das Silber und Kupfer mit Kalilauge, wäscht es aus und digeriert es mit dem übrigen Anteil der Lösung, wodurch Kupferoxyd gefällt wird und eine farblose Lösung resultiert. Das silberhaltige Kupferoxyd wird für sich durch Lösen in Salzsäure, Abfiltrieren des Kupferchlorids und Reduzieren des Chlorsilbers weiter verarbeitet, während die farblose Lösung von Silbernitrat zum Kristallisieren gebracht wird.

Ein anderes, sehr gute Resultate lieferndes Verfahren zur Trennung des Kupfernitrats von Silbernitrat bei der Verarbeitung kupferhaltigen Silbers auf Silbernitrat ist folgendes: Die Lösung des Rohsilbers in Salpetersäure wird nach Abscheidung etwa vorhandenen Goldes eingedampft, bis möglichst viel $AgNO_3$ auskristallisiert und die dunkelblaue kupferhaltige Mutterlauge hierauf zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird pulverisiert und mit HNO_3 (D = 1,42) ausgezogen. Die Säure löst alles Kupfernitrat und läßt reinweißes $AgNO_3$ zurück; es wird nur sehr wenig $AgNO_3$ gelöst, welches durch Fällen als Chlorsilber gewonnen werden kann, und das Verfahren arbeitet sehr sparsam (J. E. Warden[1])). Wenn man kupferhaltiges Silbernitrat schmilzt, so wird das Kupfernitrat in Kupferoxyd umgewandelt, während das Silbernitrat fast unzersetzt bleibt; man kann das letztere durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser, Filtrieren und Eindampfen des Filtrats zur Kristallisation leicht gewinnen.

Das kristallisierte Silbernitrat hat ein spezifisches Gewicht von 4,328; es schmilzt bei 198 ° C (nach Ph. Carnelley bei 224 ° C). Es wird sowohl kristallisiert, als auch im geschmolzenen Zustand (in Stangenformen gegossen als Lapis infernalis, Höllenstein) in den Handel gebracht. Für photographische Zwecke ist das kristallisierte Salz vorzuziehen, da das geschmolzene Salz Silbernitrit enthält und nicht selten mit Salpeter versetzt wird.

Im reinen Zustand ändert sich trockenes Silbernitrat am Lichte nicht, wohl aber tritt Zersetzung bei Gegenwart von organischen

1) Pharm. Journ. and Transactions 1897, S. 61.

Substanzen (Staub, Papier u. dgl.) ein, wobei es schwarz wird[1]). Feuchtes Silbernitrat oder Silbernitratlösung zersetzt sich im Licht nach der Gleichung: $2\,AgNO_3 + H_2O \longrightarrow Ag_2 + 2\,HNO_3 + O$.

Es ist in Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich (1 Teil des Salzes erfordert 0,8 Teile Wasser zur Lösung, während 26,3 Teile 95 prozentigen Alkohols bei 15 ^{0} C und 5,4 Teile bei 75 ^{0} C zur Lösung von 1 Teil des Salzes erforderlich sind (Eder); die Lösung schmeckt herbe metallisch und ätzt die Haut, weshalb das Silbernitrat als kaustisches Mittel in der Chirurgie Verwendung findet. Aus dem spezifischen Gewicht der Silberlösungen kann man, wenn dieselben keinerlei fremde Bestandteile enthalten, den Gehalt an Silbernitrat leicht ermitteln, wozu folgende Tabelle dient[2]).

100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung	100 ccm der Flüssigkeit enthalten $AgNO_3$	Spez. Gew. der Lösung
5	1,041	15	1,125
6	1,050	18	1,150
7	1,058	20	1,160
8	1,064	25	1,206
10	1,080	30	1,251
12	1,100	35	1,296

Fügt man zu einer Silbernitratlösung vorsichtig Aetzammoniak, so entsteht anfangs ein brauner Niederschlag von Silberoxyd, welcher sich im Ueberschuß des Fällungsmittels rasch auflöst. Die Lösung enthält dann in rhombischen Kristallen kristallisierendes Silbernitratammoniak $AgNO_3 \cdot 2\,NH_3$. Diese Verbindung spielt im Emulsionsprozeß eine Rolle.

Silbernitratlösungen besitzen ein gewisses Lösungsvermögen für Halogensilber. Am größten ist dasselbe für Jodsilber (siehe dieses), es wird ein Doppelsalz von der Formel $AgJ \cdot 2AgNO_3$ gebildet (Hellwig[3])).

Prüfung. Das käufliche Silbernitrat enthält zuweilen Verunreinigungen von Blei, Kupfer, salpetriger Säure u. a.; auch kommen absichtliche Verfälschungen mit Salpeter vor.

Zum Nachweis derselben fällt man eine in Wasser gelöste Probe des Salzes mit reiner überschüssiger Salzsäure, filtriert die fast zum Kochen erhitzte Flüssigkeit ab und dampft das Filtrat im Wasserbad zur Trockne ein. Reines Silbernitrat darf keinen

---

1) Silberflecke, welche auf Gelatinenegativen durch Silbernitrat entstanden sind, können nach Robertson dadurch entfernt werden, daß man die ablackierten Bilder mit einer Lösung von Rhodanammonium (1 Teil) in Wasser (16 Teile), welche man mit 1 Teil verdünnter Salpetersäure (1 : 16) vermischt, übergießt, nach dem Härten mit Chromalaunlösung, wäscht und trocknen läßt.

2) In den meisten Reproduktionsateliers werden zur Ermittlung des Gehaltes des Negativsilberbades an Silbernitrat eigene Aräometer (Argentometer) gebraucht, welche direkt das Verhältnis von Silbernitrat zum Wasser angeben.

3) Inaugural-Dissertation, Basel 1900. Ferner Ztschr. f. anorg. Chem. 25. Bd., S. 157.

Rückstand hinterlassen. Ist ein solcher vorhanden, so versetzt man denselben mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und etwas Wasser. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so deutet dies auf die Anwesenheit von Blei. Man filtriert ab, wäscht mit etwas schwefelsäurehaltigem Wasser aus und befeuchtet den Rückstand mit Schwefelammonium. (Bei Anwesenheit von Blei entsteht eine schwarze Färbung.) Das Filtrat wird eingedampft und mit überschüssigem Ammoniak versetzt: eine Blaufärbung läßt auf Kupfer schließen.

Eine Probe des fraglichen Silbernitrates wird in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Jodkalium gefällt, das Filtrat mit etwas Schwefelsäure angesäuert und Stärkekleister (einprozentig) zugegeben. Bei Gegenwart von salpetriger Säure tritt Blaufärbung ein. Zum Nachweis von Salpeter wird das Salz geschmolzen und so lange geglüht (im Porzellantiegel), bis es völlig zersetzt ist. Der Rückstand reagiert, wenn Salpeter zugegen war, alkalisch.

Silbernitrat ist das wichtigste Silbersalz und bildet den Ausgangspunkt bei der Herstellung anderer Silbersalze, welche photographische Verwendung finden. Bei Durchführung von photographischen Arbeiten ist es häufig wünschenswert und zeitsparend, die äquivalenten Mengen der verschiedenen gebräuchlichen Chloride, Bromide und Jodide schnell ermitteln zu können, welche zur Umsetzung eines bestimmten Quantums Silbernitrat in Chlor-, Brom- oder Jodsilber erforderlich sind; zu diesem Zweck dienen die folgenden Tabellen [1]):

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Chlorverbindungen.

Silbernitrat	Chlorammonium	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorlithium	Chlorkadmium	Chlorzink
1	0,315	0,439	0,344	0,250	0,538	0,400
3,177	1	1,394	1,093	0,794	1,710	1,271
2,278	0,717	1	0,784	0,569	1,226	0,911
2,906	0,914	1,275	1	0,726	1,564	1,162
4,000	1,258	1,755	1,376	1	2,153	1,600
1,858	0,585	0,815	0,639	0,464	1	0,743
2,500	0,787	1,097	0,861	0,625	1,345	1

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Bromverbindungen.

Silbernitrat	Brom-ammonium	Bromkalium	Bromnatrium	Bromlithium	Bromkadmium	Bromzink
1	0,576	0,701	0,606	0,511	0,800	0,662
1,835	1	1,215	1,051	0,887	1,388	1,148
1,427	0,822	1	0,864	0,730	1,142	0,944
1,650	0,951	1,156	1	0,844	1,320	1,192
1,954	1,126	1,369	1,184	1	1,563	1,305
1,250	0,720	0,876	0,757	0,639	1	0,827
1,511	0,871	1,058	0,915	0,773	1,208	1

1) Eder, Rezepte und Tabellen, 9. Aufl., 1917, S. 243 (Verlag von Wilhelm Knapp in Halle [Saale]).

Tabelle zur Bestimmung äquivalenter Mengen von Silbernitrat und den wichtigeren wasserfreien Jodverbindungen.

Silber-nitrat	Jod-ammonium	Jod-kalium	Jod-natrium	Jod-lithium	Jod-kadmium	Jodzink
1	0,853	0,971	0,882	0,788	1,076	0,935
1,172	1	1,145	1,034	0,924	1,262	1,100
1,023	0,873	1	0,903	0,807	1,101	0,960
1,133	0,966	1,107	1	0,893	1,220	1,063
1,268	1,082	1,239	1,119	1	1,365	1,190
0,929	0,792	0,907	0,819	0,732	1	0,871
1,065	0,909	1,041	0,943	0,840	1,147	1

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Silberverbindungen.

Silber	Salpeters. Silber	Chlor-silber	Jod-silber	Brom-silber	Zyan-silber	Schwefel-silber
1	1,574	1,328	2,176	1,740	1,240	1,148
0,635	1	0,844	1,382	1,106	0,782	0,729
0,752	1,185	1	1,637	1,310	0,934	0,864
0,459	0,723	0,610	1	0,800	0,570	0,528
0,574	0,904	0,763	1,250	1	0,713	0,669
0,806	1,269	1,063	1,753	1,403	1	0,926
0,871	1,371	1,157	1,813	1,516	1,080	1

Silberbäder.

Lösungen von Silbernitrat in Wasser werden zum Silbern von kollodionierten Platten im Negativprozeß sowie von Papieren (Salzpapier, Harzemulsionspapier, Albuminpapier) im Positivprozeß verwendet.

Zur Herstellung eines Negativsilberbades werden 100 g Silbernitrat in 1 Liter destillierten Wassers gelöst und vor dem Gebrauch mit 25 ccm einprozentiger Jodkaliumlösung versetzt. Sollten schleierige Negative erhalten werden, so fügt man zu diesem Silberbade einige Tropfen verdünnte Salpetersäure, bis der Fehler behoben ist. Gebrauchte Bäder werden, wenn nötig, durch Silbernitratlösung (1 : 10) ohne Jodkaliumzusatz ergänzt, da sich ohnedies Jodsilber beim Silbern der Platten in dem Negativbade löst. Das Silberbad soll eine Temperatur von 18—20° C haben; im Sommer empfiehlt es sich daher, es an heißen Tagen abzukühlen. Für große Plattenformate kann das Bad verdünnter (1 : 12) verwendet werden. Stark jodierte Kollodien erfordern stärkere Silberbäder; wenn die Silberbäder sehr erschöpft sind, treten marmorartige Flecken in der Bildschicht auf; dieselben verschwinden, wenn man dem Silberbade die fehlende Menge von festem Silbernitrat, welche dessen Silbergehalt auf 10 % bringt, zufügt.

Beim Gebrauche des Silberbades wird demselben nicht nur Silber, welches zur Bildung von Silberhalogen in der Schicht verbraucht wird, entzogen, sondern es gelangen außer Alkohol und Aether verschiedene Nitrate, welche bei dem Umsetzungsprozeß entstehen, und Jodsilber, das gelöst wird, in das Negativbad. Das jodierte Kollodium wird mit der Zeit braun, es enthält stets freies

Jod, welches auf das Silbernitrat des Bades unter Bildung von Jodsilber und Abscheidung von Salpetersäure einwirkt. Nun ist ein gewisser Gehalt an Salpetersäure günstig, indem derselbe die Klarheit der Negative fördert; viel freie Salpetersäure wirkt aber im Silberbade schädlich, indem die Negative dünn und schleierig ausfallen. Man kann in diesem Falle durch Neutralisieren des Bades mit Soda und Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure Abhilfe schaffen. Eine alkalische Reaktion des Silberbades ist zu vermeiden, da mit solchen Bädern stets schleierige Negative erhalten werden.

Der Alkohol, welcher in das Silberbad beim Silbern der Platten gelangt, wird zum Teil zu Aldehyd und Essigsäure oxydiert; insbesondere der erstere kann störend wirken, indem er ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt und daher zur Schleierbildung Veranlassung geben kann. Man kann in diesem Falle den Fehler dadurch beheben, daß man das Silberbad in einer flachen Porzellanschale auf ein Drittel seines Volumens eindampft und durch entsprechenden Wasserzusatz wieder auf den normalen Silbergehalt bringt, oder indem man es in der unten angegebenen Weise mit Kaliumhypermanganatlösung behandelt.

Ein Ueberschuß von Jodsilber im Negativsilberbade bewirkt das Entstehen von zahlreichen kleinen Sternchen oder von gelben Flecken. Das beste Mittel, diesem Uebelstande abzuhelfen, besteht darin, daß man das Bad aufs doppelte Volumen mit Wasser verdünnt, wodurch der Jodsilberüberschuß gefällt wird. Man erwärmt bis zur Vergröberung des Niederschlages, filtriert und setzt so viel Silbernitrat zu, als nötig ist, das Negativsilberbad wieder auf einen Gehalt von 10 % zu bringen, oder dampft entsprechend ein.

Die Gegenwart von größeren Mengen von organischen Substanzen kann ebenfalls Ursache sein, daß die Negative schleierig und flau werden und die Empfindlichkeit der Platten herabgedrückt wird. Ein gutes Mittel, solche Bäder wieder herzustellen, ist das längere Belichten derselben im direkten Sonnenlichte. Dabei werden die vorhandenen organischen Substanzen, welche sowohl durch das Kollodium der Platten als durch Staub u. dgl. in das Silberbad gelangt sein können, zum Teil zerstört, zum Teil in Verbindung mit dem reduzierten Silber niedergeschlagen. Zusätze von Zyankaliumlösung (1 : 50), bis eine deutliche Trübung entsteht, oder von Chlornatrium oder Zitronensäure vor dem Belichten oder „Sonnen", wie es der Praktiker nennt, wirken vorteilhaft. Auch durch Zusatz von Kaliumpermanganatlösung (1 : 100), welche Salpetersäure enthält (1 %), lassen sich die organischen Substanzen aus dem Bade entfernen. Man gibt so lange tropfenweise von dieser Lösung zum Silberbade, bis die Färbung schwach rötlich bleibt, dann filtriert man die Flüssigkeit und kann dieselbe wieder verwenden. Bei Bädern, welche bereits verhältnismäßig sehr große Mengen von organischen Substanzen enthalten, ist es am besten, dieselben zur Trockne einzudampfen, den Rückstand bis zum Schmelzen zu erhitzen, dann in Wasser zu lösen, zu filtrieren und auf die richtige Konzentration zu bringen.

Praktischen Versuchen zufolge entziehen je 100 qcm Plattenoberfläche dem Bade 0,58 ccm Silbernitratlösung (1 : 10) und 0,013 bis 0,020 g Silber als Jod- oder Bromsilber. Man kann dadurch, daß man eine Vormerkung über die in dem Bade gesilberten Platten führt, und dessen Volumen berücksichtigt, sich über den Grad der Ausnutzung des Bades stets informieren und durch zeitweiliges Ergänzen des verbrauchten Silbernitrates das Bad stets in der richtigen Stärke erhalten.

Das Positivsilberbad, welches zum Sensibilisieren von Albumin-, Salz- oder ähnlichen Kopierpapieren benutzt wird, besteht aus 10—12 Teilen Silbernitrat in 100 Teilen Wasser gelöst; es wird in der Regel ohne weiteren Zusatz verwendet und soll eine neutrale oder schwachsaure Reaktion zeigen.

Reagiert das Bad sauer, so empfiehlt es sich, von einer zehnprozentigen Lösung von Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat tropfenweise so viel zuzugeben, bis ein flockiger Niederschlag von Silberkarbonat entsteht, welchen man in der Flasche, in der das Bad aufbewahrt wird, läßt (Monckhoven). Er wirkt neutralisierend auf die von saurem Albumin eventuell ins Bad gelangende Säure, verhindert das „Rotwerden" durch die in das Bad kommenden organischen Bestandteile des Papieres (Eder) und begünstigt das Entstehen von warmen Purpurtönen.

Der Ersatz des verbrauchten Silbernitrates im Positivbade geschieht am besten in der Weise, daß man dasselbe nach jedem 6. Bogen verstärkt (per Bogen 2 g $AgNO_3$ in 10 ccm H_2O gelöst). Bei längerem Gebrauche reichert sich die Menge der durch Doppelumsetzung entstandenen fremden Nitrate immer mehr an.

Eine Regenerierung des Silberbades kann, wenn dasselbe bereits allzuviel fremde Nitrate enthalten sollte, in der Weise vorgenommen werden, daß man das vorhandene Silbernitrat mit Natriumkarbonat fällt, den entstandenen Niederschlag von Silberkarbonat nach dem Auswaschen in der nötigen Menge Salpetersäure löst und mit Wasser solange verdünnt, bis der Gehalt von 10 % Silbernitrat erreicht ist. Man stumpft nun die etwa vorhandene geringe Menge freier Säure durch Zusatz von kohlensaurem Natrium oder besser Silberkarbonat ab und kann das Bad sofort wieder in Verwendung bringen.

Manchmal wird das Positivsilberbad braun infolge Abgabe von organischen Substanzen von seiten des Papieres, was bei Verwendung einiger Papiersorten schon nach wenigen Tagen eintritt (H. W. Vogel). In diesem Falle setzt man dem Bade auf 1 Liter 10—20 g Kaolin zu, schüttelt es gut und stellt es für einige Stunden hin, worauf es filtriert wird[1]).

Es wurden verschiedene Zusätze zum Silberbade empfohlen, die Wirkung dieser Zusätze ist entweder darauf berechnet, das Papier haltbarer zu machen oder an Silbernitrat zu sparen. Säuren wirken in ersterem Sinne; sie erhöhen die Haltbarkeit aber zumeist auf

1) Aehnlich wie Kaolin wirkt Spodium; auch durch Erzeugen eines Niederschlages (Zusatz von Na_2CO_3- oder NaCl-Lösung in kleiner Menge) kann die Braunfärbung behoben werden, indem diese Niederschläge die organischen Substanzen einschließen und mechanisch zu Boden reißen.

Kosten des Tonungsvermögens der gesilberten Papiere in Goldbädern, in welchen dieselben dann schwerer tonen. Auch lassen sich schwach ankopierte Bilder auf in sauren Bädern sensibilisiertem Salzpapier oder Harzpapier schlecht mit dem hierfür gebräuchlichen Entwickler hervorrufen (Valenta). Man verwendet, um die Papiere haltbar zu machen, meist Zusätze von Zitronen- oder Weinsäure. Aus dem oben angegebenen Grunde eignen sich solche zitronensäurehaltende Bäder weniger für Auskopierpapiere, welche nur im Goldtonbade getont werden sollen, wie z. B. das gewöhnliche Albuminpapier. Dagegen sind zitronensäurehaltige Silberbäder namentlich für Harz- und Albuminmattpapier, welche direkt auskopiert und im sauren Platintonbade oder in kombinierten Gold- und Platintonbädern getont werden sollen, gut geeignet[1]).

Silberbad nach Ost: Wasser 12 Teile, Silbernitrat 1 Teil, Zitronensäure 1 Teil, Alkohol 1 Teil, vor dem Gebrauche ist das Bad zu filtrieren.

Für die oben erwähnten Mattpapiere, welche platingetont werden sollen, empfiehlt sich folgendes Silberbad:

Wasser	100 Teile,
Silbernitrat	12 „
Zitronensäure	8 „

welches in filtriertem Zustande mit einer Schwimmdauer von 2 bis höchstens 3 Minuten verwendet wird. Die damit gesilberten und getrockneten Papiere halten sich wochenlang weiß, und kann deren Haltbarkeit noch dadurch gesteigert werden, daß man das Rohpapier vor dem Auftragen der Chloridlösung mit einer zweiprozentigen Zitronensäurelösung überstreicht.

Gewisse Nitrate, z. B. Ammoniumnitrat, Magnesiumnitrat (siehe S. 96) u. a., wirken günstig auf die Haltbarkeit und bewirken, daß man Bäder mit einem bedeutend geringeren Silbergehalt verwenden kann, ohne daß die Albuminschicht bei Albuminpapieren gelöst wird (sparsame Silberbäder). Da jedoch diese Zusätze auch das Tonungsvermögen der Albuminkopien herabsetzen, ist man von deren Gebrauch wieder abgekommen.

In sehr trockenen Klimaten sind Zusätze von hygroskopischen Substanzen[2]) zum Silberbade angezeigt, um dem Papiere den zur Herstellung brillanter Kopien nötigen Grad von Feuchtigkeit zu erteilen.

Prüfung der Silberbäder.

Die einfachste Methode der Prüfung, wie dieselbe in den Ateliers der Photographen häufig angewendet wird, ist jene der Dichtebestimmung mittels des „Argentometers“ (siehe S. 127). Bei gebrauchten Positivbädern ist die Probe weit genauer als bei ebensolchen Negativsilberbädern (J. Hughes), obwohl sie, wenn die Bäder längere Zeit in Verwendung waren, überhaupt keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit machen kann. Für die Zwecke der Praxis ist übrigens die Genauigkeit der Angaben in vielen Fällen eine genügende, da in der Regel eine Gehaltsdifferenz von 1—2 % nicht sehr in Betracht kommt; es empfiehlt sich, bei alten Bädern

1) Eder, Handb. d. Phot., IV. Teil, 1900, S. 110.
2) Glyzerin, Zucker.

anstatt auf 1 : 10 auf eine Aräometeranzeige von 1 : 9 zu bringen, wodurch man den etwaigen Anzeigefehler ziemlich ausgleicht.

Zur genauen Bestimmung des Silbergehaltes solcher Bäder sind ausschließlich nur die chemischen Methoden geeignet. Ein solches von H. W. Vogel angegebenes Verfahren, welches sehr gute Resultate gibt und einfach in der Ausführung ist, besteht in einer Titrierung mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister als Indikator. Die Methode erfordert zur Durchführung eine Jodkaliumlösung, welche in 1023,4 ccm genau 10 g Jodkalium enthält. Von dieser Lösung fällen 100 ccm genau 1 g Silbernitrat, so daß, wenn man 1 ccm Silberlösung zur Probe verwendet, jedes verbrauchte Kubikzentimeter Jodkaliumlösung einem Prozent Silbernitrat entspricht, ferner eine dreiprozentige Lösung von Kaliumnitrit in Wasser und einen einprozentigen Stärkekleister. Das Abmessen der zu titrierenden Silberlösung geschieht am einfachsten mit einen Vollpipette (Abb. 3), welche bis zur Marke einem Kubikzentimeter entspricht. Aus derselben läßt man die Silberlösung in einen kleinen Glaskolben laufen und fügt 1 Tropfen Salpetersäure, 3 Tropfen der Kaliumnitritlösung und 10—14 Tropfen Stärkekleister zu.

Abb. 3.

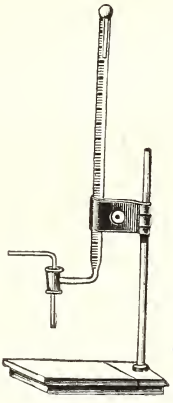

Abb. 4.

Die Jodkaliumlösung wird in eine geeignete Bürette (Abb. 4), welche in ganze und fünftel Kubikzentimeter geteilt ist, gefüllt, auf den Teilstrich 0 durch Ablaufenlassen eingestellt und nur in kleinen Mengen durch Drehen des Glashahnes zur Silberlösung fließen gelassen, während man diese schwenkt. Ist alles Silber als Jodsilber gefällt worden, so wirkt die freie salpetrige Säure auf einen weiteren Jodkaliumzusatz, es wird Jod frei, welches die Stärke blau färbt. Sobald also die Flüssigkeit bei Zusatz eines Tropfens Jodkaliumlösung blau gefärbt wird, liest man ab; die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Jodkaliumlösung entspricht genau dem Prozentgehalt der geprüften Silberlösung an Silbernitrat.

Diese Probe ist für die Prüfung der Silberbäder in allen Fällen ausreichend, da Kupfer, Quecksilber und Fixiernatron, welche die Richtigkeit der Angaben beeinträchtigen würden, gewöhnlich in Silberbädern nicht vorkommen.

Eine Methode von allgemeiner Verwendbarkeit wurde von Volhard[1]) angegeben. Man löst 6 g Rhodankalium in 1 Liter Wasser; da das Salz zu hygroskopisch ist, um es in bestimmter Menge sicher abwägen zu können, so stellt man es auf eine Normallösung von genau 100 g Silbernitrat im Liter. Um den Titer der Rhodanlösung zu stellen, nimmt man 1 ccm Silberlösung und setzt einige Tropfen einer Lösung von 5 Teilen Ferrisulfat in 100 Teilen Wasser zu. Dieses färbt sich mit Rhodankalium

1) Dingler, Polyt. Journ. 1875; siehe auch A. Lainer, Silber-, Gold-, Platinrückstände (1894), S. 51.

rot; ist aber Silbersalz zugegen, so verschwindet die Färbung unter Bildung eines Niederschlages von Rhodansilber. Man läßt nun tropfenweise die Rhodanlösung zufließen, so lange, bis die anfangs entstehende rote Farbe beim Umschütteln bestehen bleibt. Angenommen, man habe dazu 9,6 ccm verbraucht, so verdünnt man die Rhodanlösung von 960 ccm auf 1 Liter und erhält so eine Lösung, von welcher 100 ccm 1 g Silbernitrat entsprechen.

Eine Lösung von Silbernitrat und Essigsäure in Wasser wird zum Sensibilisieren von Malerleinwand verwendet[1]).

Silbernitrit (salpetrigsaures Silber), $AgNO_2$, Mol.-Gew. 153,9. Entsteht, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Kaliumnitrit versetzt, ferner beim Schmelzen von Silbernitrat. Es ist in Wasser schwer löslich und wurde von Wood[2]) als Sensibilisator für Aristoemulsionen an Stelle des Silbernitrats empfohlen, wobei es den Vorzug der größeren Haltbarkeit des Papieres mit sich bringen soll. Ferner ist es geeignet, an Stelle des Nitrats zur Herstellung von Silberhalogenemulsionen verwendet zu werden, welche ungewaschen vergossen werden können[3]). Silbernitrit ist lichtempfindlich und der chemischen Entwicklung zugänglich. Eine Lösung von Silbernitrit in Silbernitratlösung scheidet im Licht metallisches Silber aus[4]).

Silberkarbonat (kohlensaures Silber), Ag_2CO_3, Mol.-Gew. 275,8, wird durch Fällen einer Silbernitratlösung mit einem wasserlöslichen Karbonat als lichtgelber, lockerer Niederschlag erhalten, welcher in kohlensäurehaltigem Wasser nur wenig (1:1000) löslich ist.

Das Silberkarbonat ist lichtempfindlich und wird durch Wärme zersetzt.

Mit Bromsalzen in wässeriger oder gelatinöser Lösung digeriert, setzt es sich in Bromsilber um; auf dieser Reaktion beruht der Gelatineemulsionsprozeß von Henderson (siehe diesen). Behandelt man frisch gefälltes Silberkarbonat mit überschüssigem Ammoniak, so löst es sich leicht auf. Dabei entweicht schon in der Kälte stets Kohlensäure; es dürfte die Verbindung „$Ag_2CO_3 \cdot 4\,NH_3$“ entstehen. Eder.

Silberchlorid (Chlorsilber), AgCl, Mol.-Gew. 143,4. Findet sich in der Natur als Hornsilber; es wird erhalten, wenn man zur Lösung eines Silbersalzes Salzsäure oder ein Chlorid hinzugibt. Es bildet, so dargestellt, einen weißen käsigen Nieder-

1) Die Leinwand wird zum Zwecke der Herstellung von Vergrößerungen auf derselben mit Alkohol-Ammoniak gut gereinigt, dann die Präparationslösung, bestehend aus 2 Teilen NH_4Cl, 7 Teilen NH_4Br, 16 Teilen KBr, 12 Teilen Gelatine, 100 Teilen Albumin (trocken) und 1000 Teilen H_2O, aufgetragen. Sensibilisiert wird mit einer Lösung von 80 Teilen $AgNO_3$, 40 Teilen Essigsäure in 500 Teilen Wasser. Entwickelt wird mit einer Lösung von Bleiazetat und Gallussäure in Wasser (1:6:500) fixiert mit 10% Fixiernatronlösung. (Photogr. Chronik 1913, S. 213).

2) Photogr. Korresp. 1893, S. 437.

3) Photogr. Industrie 1904.

4) Zeitschr. f. physik. Chemie 1902, 41. Bd., S. 319.

schlag, welcher sich am Lichte rasch violett färbt. Silberchlorid schmilzt bei 260 ° C zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer metallisch glänzenden hornartigen Masse erstarrt.

Chlorsilber ist gegen die violetten und ultravioletten Strahlen, weniger gegen die blauen empfindlich, gegen die grünen, gelben und roten Strahlen ist es fast unempfindlich.

H. W. Vogel unterscheidet ein ultraviolettempfindliches und ein violettempfindliches Chlorsilber; das erstere entsteht, wenn Chlorsilber in Gelatine gefällt wird (Maximum der Wirkung zwischen den Wellenlängen $\lambda = 309$ und 403 $\mu\mu$), während das letztere dem in Kollodium gefällten Chlorsilber eigen ist (Maximum zwischen $\lambda = 430$ und 396 $\mu\mu$).

Das Chlorsilber ist in Wasser und in verdünnter Salzsäure unlöslich, dagegen löst es sich in Auflösungen von Natriumchlorid, Natriumsulfit, Ammoniumsulfit, Ammoniumkarbonat, Ammoniumchlorid, Ammoniak, Magnesiumchlorid, Cyankalium, Natriumthiosulfat, Ammoniumthiosulfat, Rhodansalzen, endlich in Thiosinamin und Thiokarbamidlösungen. Über die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorsilbers wie auch jene des Bromsilbers und Jodsilbers gegenüber Lösungsmitteln gibt die umstehende Tabelle Aufschluß [1]).

Der Vorgang beim Lösen von Chlorsilber in Fixiernatron wurde Seite 75 besprochen. Die Lösung des Chlorsilbers in Ammoniak geht unter Bildung von Silberammoniumchlorid vor sich, welches von Säuren unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Aus der ammoniakalischen Lösung kristallisiert es in Würfeln.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak wächst bei sonst gleichen Verhältnissen mit der Temperatur. Sättigt man eine Lösung von Ammoniak mit Chlorsilber bei 20 ° und kühlt auf 0 ° ab, so scheiden sich Kristalle ab. Bei mittlerer Konzentration der Lösung haben dieselben die Zusammensetzung $2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$, aus sehr konzentrierten Lösungen $AgCl \cdot 3\,NH_3$ (R. Jarry [2])).

Das Chlorsilber absorbiert 10 % gasförmiges Ammoniak und bildet mit demselben eine weiße Verbindung ($2\,AgCl \cdot 3\,NH_3$), welche das Ammoniak beim Erwärmen auf 38 ° C wieder vollständig abgibt. In konzentrierten Lösungen von Silbernitrat ist Chlorsilber etwas löslich; aus dieser Lösung wird es beim Verdünnen derselben mit Wasser wieder vollkommen ausgeschieden. Jod- und Bromsalze vermögen in wässeriger Lösung das Chlorsilber in Jod- bzw. Bromsilber umzusetzen, man kann daher eine weiße Chlorsilberschicht durch Baden in Brom- oder Jodkaliumlösung in die entsprechenden Silbersalze umwandeln, wobei dieselbe sich gelb färbt.

Im Lichte geht das Chlorsilber in Silbersubchlorid Ag_2Cl über und färbt sich violett, dabei wird Chlor abgespalten:

$$2\,AgCl \rightleftarrows Ag_2Cl + Cl.$$

1) E. Valenta, Sitzungsberichte d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., Wien 1894, Bd. 103.

2) Compt. rend. de l'acad. d. Sciences, Bd. 124, S. 288—291.

Lösungsmittel	Konzentration	100 g Lösung vermögen aufzulösen Gramm:			Anmerkungen
		Ag Cl	Ag Br	Ag J	
Natriumthiosulfat .	1 : 100	0,40	0,35	0,03	Die Bestimmungen wurden bei 20 ° C gemacht.
„ .	5 : 100	2,00	1,90	0,15	
„ .	10 : 100	4,10	3,50	0,30	
„ .	15 : 100	5,50	4,20	0,40	
„ .	20 : 100	6,10	5,80	0,60	
Ammoniumthiosulfat	1 : 100	0,57	—	—	Für Brom- und Jodsilber ergab sich ein ähnliches Auflösungsvermögen wie bei Natriumthiosulfat.
„	5 : 100	1,32	—	—	
„	10 : 100	3,92	—	—	
Natriumsulfit . . .	10 : 100	0,44	0,04	0,01	25 ° C.
„ . . .	20 : 100	0,95	0,08	0,02	
Ammoniumsulfit . .	10 : 100	Spuren			
Ammoniumkarbonat	10 : 100	0,05	—	—	
Ammoniak	3 proz.	1,40	—	—	
„	15 „	7,58	—	—	
Magnesiumchlorid .	50 : 100	0,50	—	—	
Zyankalium . . .	5 : 100	2,75	6,55	8,23	25 ° C.
Rhodanammonium .	5 : 100	0,08	0,21	0,02	20 ° C.
„ .	10 : 100	0,54	2,04	0,08	
„ .	15 : 100	2,88	5,30	0,13	
Rhodankalium . .	10 : 100	0,11	0,73		25 ° C.
Rhodankalzium . .	10 : 100	0,15	0,53	0,03	
Rhodanbarium . .	10 : 100	0,20	0,35	0,02	
Rhodanaluminium .	10 : 100	2,02	4,50	0,02	
Thiokarbamid . .	10 : 100	0,83	1,87	0,79	25 ° C.
Thiosinamin . . .	1 : 100	0,40	0,08	0,00	
„ . . .	5 : 100	1,90	0,35	0,058	
„ . . .	10 : 100	3,90	0,72	0,09	

Im Dunkeln geht, wenn das Chlorsilber in einer zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen war, so daß das Chlor nicht entweichen kann, die Reaktion umgekehrt vor sich, und es wird wieder Chlorsilber gebildet. In einer Wasserstoffatmosphäre tritt gleichfalls Zersetzung von Ag Cl ein: $AgCl + H = Ag + HCl$. Diese Reaktion ist nicht umkehrbar (Jouniaux[1]).

Bei Gegenwart von Silbernitrat ist das Chlorsilber weit lichtempfindlicher als für sich, indem das erstere als chemischer Sensibilisator wirkt. Die Auskopierpapiere enthalten deshalb alle mehr oder weniger freies Silbernitrat oder andere lösliche Silbersalze. Desgleichen wirkt Ammoniak als chemischer Sensibilisator; man macht hiervon Gebrauch, um die Chlorsilberpapiere lichtempfindlicher zu machen (Räuchern mit Ammoniak). Auch Kaliumnitrit wird zu diesem Zwecke als Sensibilisator benutzt (Abney).

Auf der Zersetzung des Chlorsilbers im Lichte beruhen die meisten Silberkopierprozesse. Wenn man auf geeignetem Papiere (Rives- oder Steinbach-Rohpapier) durch Behandeln mit Koch-

1) Chem. Centralbl. (II) 1901, S. 267.

salzlösung und hierauf mit Silbernitratlösung eine Chlorsilberschicht erzeugt und diese Schicht nach dem Trocknen unter einem Negativ belichtet, so erhält man eine positive Kopie. Diese ist flau, wenn kein Silbernitratüberschuß vorhanden war, im anderen Falle werden kräftige Bilder erhalten (Kopien auf Salzpapier). Die Empfindlichkeit solcher Kopierpapiere kann wesentlich gehoben werden, wenn man dieselben vor dem Kopieren Ammoniakdämpfen aussetzt. Um das Einsinken des Bildes zu verhindern, wird dasselbe statt mit einer reinen Lösung von Kochsalz oder Salmiak mit einer solchen Lösung, welche außerdem Gelatine, Stärkekleister (Arrowroot), verschiedene Harze, z. B. französisches Kolophonium (Valentas Harzemulsionspapier), Schellack (Hübls Arrowrootharzpapier) enthält, präpariert. Um die Papiere haltbar zu machen, wird dem Positivsilberbade Zitronensäure zugesetzt. Beim Kopieren wird Silbersubchlorid gebildet, welches beim Fixieren mit Fixiernatronlösung in Silber und Silberchlorid zerfällt; das letztere wird gelöst.

Beim Chlorsilber-Albuminprozeß, wie er früher von den meisten Photographen angewendet wurde, kommt neben Chlorsilber und Silbernitrat, noch das beim Silbern des mit einer Albuminschicht versehenen Rohpapieres entstehende unlösliche Silberalbuminat in Betracht, welches auf die Farbe der Kopien, den Glanz der Bilder und auf die Anzahl der wiedergegebenen Tonstufen (Gradation) von Einfluß ist (siehe „Albumin").

Wenn man die Fällung des Chlorsilbers aus Silbernitrat mit einem Chlorid in einem geeigneten, etwas dickflüssigen indifferenten Mittel vornimmt, so erhält man eine milchige Flüssigkeit, in welcher das Chlorsilber fein und gleichmäßig verteilt ist: eine Chlorsilberemulsion. Als indifferentes Mittel, welches die Eigenschaft haben muß, beim Eintrocknen eine klare feste Schicht zurückzulassen, verwendet man Gelatinelösungen, Pflanzenalbumin oder Kollodium (siehe diese). Solche Emulsionen geben, wenn sie auf Glasplatten oder Papieren entsprechend dick aufgegossen werden, nach dem Eintrocknen lichtempfindliche Schichten und werden in der Photographie zur Herstellung von Platten und Papieren verwendet.

Die folgende Tabelle gibt die äquivalenten Mengen jener wichtigen Chloride, welche zur Bereitung von Chlorsilberemulsionen Verwendung finden und welche zur Umsetzung von 100 g Silbernitrat in Chlorid erforderlich sind.

Ammoniumchlorid	NH_4Cl	31,5 g,
Natriumchlorid	$NaCl$	34,4 „
Lithiumchlorid	$LiCl$	25,0 „
Kalziumchlorid	$CaCl_2$	32,6 „
Kalziumchlorid, kristallisiert,	$CaCl_2 + 6H_2O$	64,4 „
Strontiumchlorid „	$SrCl_2 + 6H_2O$	78,3 „
Magnesiumchlorid „	$MgCl_2 + 6H_2O$	59,7 „
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	40,0 „
Kadmiumchlorid	$CdCl_2$	53,8 „

Chlorsilberemulsionen, welche für den Entwicklungsprozeß bestimmt sind, enthalten keinen Ueberschuß an löslichen Silbersalzen.

Solche Emulsionen dienen zur Herstellung von Diapositiv- und Opalplatten sowie für Entwicklungspapier.

Im folgenden ist eine gute Vorschrift zur Darstellung einer solchen Emulsion für den ersteren Zweck mit Gelatinelösung als Emulsionsflüssigkeit gegeben[1]).

A) 50 ccm Wasser 30 g Silbernitrat,
B) 200 „ „ 25 „ Gelatine 15 g Chlornatrium,
C) 250 „ „ 25 „ „ (Winterthur).

In der Dunkelkammer wird A) warm mit C) gemischt und unter Umschütteln nach und nach zu B) gegeben. Nach dem Abkühlen und Erstarren wird zerkleinert, gewaschen, die Emulsion geschmolzen und gegossen. Exposition im Tageslicht $^1/_2$—2 Minuten. Entwickler: a) 60 g Kaliumoxalat, 2,5 g Ammoniumchlorid, 1 g Kaliumbromid, 500 ccm Wasser. b) 10 g Ferrosulfat, 8 g Zitronensäure, 8 g Alaun, 500 ccm Wasser; a) und b) werden zu gleichen Teilen gemischt angewendet.

Man erhält sehr feinkörnige Chlorsilberemulsionen, wenn man Silberkarbonat (0,68 g) mit Gelatine (6 g) in Wasser (142 ccm) gelöst bei 35° C innig mischt und der Mischung Salzsäure von der Dichte 1,125 (0,7 ccm) zusetzt. Diese Chlorsilberemulsion lässt sich durch Behandeln der erstarrten und zerkleinerten Gallerte mit Bromkaliumlösung in eine fast kornlose Bromsilberemulsion überführen. Ch. Bayley[2]).

Die für den Auskopierprozeß bestimmten Emulsionspapiere enthalten neben freiem Silbernitrat, verschiedene organische Säuren, z. B. Weinsäure, Zitronensäure (Chlorzitratemulsion). In den Handel kommen Chlorsilbergelatine- (Aristo-), ferner Chlorsilberkollodium- (Zelloidin-) und Pflanzeneiweißpapiere. Die Auskopieremulsionen werden auch zum Präparieren von Platten (Diapositiv- und Opalbilder) verwendet.

Zur Herstellung von Aristopapieren eignet sich nach des Verfassers Versuchen[3]) die folgende Emulsion: I. Silbernitrat 32 g, Zitronensäure 8 g und Wasser 160 ccm. II. Gelatine 96 g, Chlorammonium 2,8 g, Wasser 700 ccm. III. Weinsäure 2,8 g, Natriumbikarbonat 1,4 g, Alaun 2,8 g und Wasser 140 ccm.

Das Silbernitrat wird heiß gelöst, die Gelatine im Wasser quellen gelassen, dann am Wasserbad geschmolzen und der Salmiak zugesetzt. Die Weinsäure wird im Wasser gelöst, das Natriumbikarbonat zugesetzt und dann der Alaun.

II und III werden bei 50—60° C gemischt und dann bei gelbem Licht Lösung I, welche ebenfalls auf 50—60° C erwärmt wurde, in kleinen Partien unter Schütteln zugesetzt und die Emulsion durch entfetteten Hanf oder Baumwolle filtriert. Das Gießen des Papieres erfolgt im großen mit der Gießmaschine (siehe S. 146), im kleinen präpariert man die Bogen am besten durch Schwimmenlassen auf der Emulsion und Trocknen der auf einer ausnivellierten Glasplatte erstarrengelassenen Schicht in einem nicht zu warmen Raum, wo die Papiere mit Klammern auf Schnüren aufgehängt werden. Ein Zusatz von 0,5 ccm zehnprozentiger Chromsäurelösung auf 100 ccm Emulsion macht dieselbe zum Kopieren sehr flauer Negative geeignet (Valenta).

Als Tonfixierbad für dieses Papier eignet sich das einfache Tonfixierbad (siehe Tonbäder) von Valenta, ferner folgendes Rhodangoldtonbad:

---

1) Vorschriften zur Herstellung von Kollodiumemulsionen siehe im II. Teil dieses Werkes unter „Kollodiumverfahren".
2) Brit. Journ. of Photogr., Juniheft 1895.
3) Phot. Korresp. 1897, S. 436.

A) Wasser 1000 ccm, Natriumazetat geschmolzen 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. B) Wasser 1000 ccm, Rhodanammonium 40 g, Chlorgoldlösung (1 : 100) 100 ccm. Zum Gebrauch mischt man 50 Teile A), 50 Teile B) und 100 Teile Wasser.

In der Photoxylographie verwendet man mit Vorteil eine Chlorsilbergelatineemulsion zur Präparation der Holzstöcke, auf welche das vom Holzschneider zu schneidende Bild kopiert werden soll.

Man stellt nach A. Lainer[1]) folgende Lösungen her:

a) Gelatine	1 g,
Wasser	30—50 ccm.
b) Chlorammonium	10 g,
Wasser	100 ccm.
c) Silbernitrat	10 g,
Wasser	50 ccm.
d) Zitronensäure	30 g,
Wasser	60 ccm.

Die einzelnen Bestandteile werden in einer Reibschale unter fortwährendem Verreiben mit dem Pistille in folgender Reihenfolge gemischt:

Gelatinelösung a	5 ccm,
Lösung b	1 „
Zinkweiß	5 g,
Lösung c	8 ccm,
„ d	3 „

Die Lösung c wird allmählich zugefügt. Unmittelbar vor dem Aufstreichen dieser Mischung setzt man unter raschem Verreiben 1 ccm heißes Wasser zu.

Das Aufstreichen geschieht mit einem 2—4 cm breiten weichen Pinsel, dann wird mit einem etwa 7 cm breiten Dachshaarpinsel die dünne Schicht egalisiert.

Das Kopieren geschieht im Sonnenlicht oder bei gutem Tageslicht. Das Fixieren kann im gewöhnlichen Fixiernatron- oder im Tonfixierbad vorgenommen werden.

Chlorsilber zersetzt sich unter dem Einfluß des galvanischen Stromes unter Abscheidung von Silber und Chlor. Wenn man daher ein auf einer Kupferplatte befindliches Chlorsilberbild in geeigneter Weise in eine galvanische Zelle einschaltet, so bildet sich $CuCl_2$ und die Platte wird da, wo sie mit dem Chlorsilber in Berührung war, den an den betreffenden Stellen vorhandenen Mengen des letzteren entsprechend tief geätzt. Man erhält so eine Kupferdruckplatte (Verfahren von Obernetter[2])).

Silberbromid (Bromsilber), AgBr, Mol.-Gew. 187,8. Wenn man zur Lösung eines Silbersalzes ein lösliches Bromid fügt, entsteht ein hellgelber, pulveriger Niederschlag von Bromsilber.

Das Bromsilber hat die Dichte 5,8—6, mit Ammoniak färbt es sich weiß; es ist in demselben nur schwer löslich (1 : 1000). Warme Bromkaliumlösung ist ein schlechteres Lösungsmittel als Bromammoniumlösung, welche fast doppelt soviel Bromsilber als

1) Anleitung zur Ausübung der Photoxylographie 1894, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), S. 10 f. Siehe auch Eders Rezepte und Tabellen.

2) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1888., S. 328.

diese aufzunehmen vermag. Das beste Lösungsmittel ist Zyankalium; eine fünfprozentige Lösung vermag 6,55 % Bromsilber zu lösen. Desgleichen ist Natriumthiosulfit ein vorzügliches Lösungsmittel, und es ist deshalb fast allgemein als Fixiermittel für Bromsilbergelatineplatten in Verwendung, 100 Teile 20 prozentige Fixiernatronlösung vermögen 5,8 Teile Bromsilber zu lösen (siehe Tabelle über die Löslichkeit des Chlor-, Brom- und Jodsilbers, S. 136).

Nach Stas[1]) existieren mehrere Modifikationen von Bromsilber, flockiges, pulveriges, körniges und kristallisiertes (geschmolzenes) Bromsilber, von welchen dem körnigen Bromsilber die größte Lichtempfindlichkeit zukommt. Auch sonst macht sich bei photographischen Versuchen die Existenz verschiedener Modifikationen geltend. H. W. Vogel[2]) unterscheidet, je nachdem das Bromsilber aus wässeriger oder alkoholischer Lösung gefällt wird, ein blauempfindliches und ein violettempfindliches Bromsilber. Das erstere hat das Maximum der Empfindlichkeit bei $\lambda = 450\ \mu\mu$, das letztere bei $\lambda = 438\ \mu\mu$.

Aus einer konzentrierten ammoniakalischen Bromsilberlösung scheiden sich nach den Versuchen von Elsdens[3]), wenn man dieselbe mit Wasser verdünnt oder sie der freiwilligen Verdunstung überläßt, Kristalle aus, welche wahrscheinlich aus einer Verbindung von Bromsilber mit Ammoniak bestehen und je nach der Art der Bildung ein verschiedenes Verhalten zeigen. Daneben wird stets körniges Bromsilber abgeschieden.

Das Bromsilber ist unter allen Silbersalzen das lichtempfindlichste. Die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers erstreckt sich aber nur auf den blauen, violetten und ultravioletten Teil des Spektrums. Durch Anfärben mit gewissen Farbstoffen (optische Sensibilisatoren) läßt sich das Bromsilber auch für die roten, gelben und gelbgrünen Strahlen empfindlich machen (orthochromatische, panchromatische Platten). Bromsilber bildet den Hauptbestandteil der Bromsilbergelatinetrockenplatten, welchen die Photographie wohl zumeist die vielfache Anwendung und den Aufschwung der letzten Jahrzehnte zu verdanken hat. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer gelatinehaltigen Lösung von gewissen Bromsalzen, deren Menge im Ueberschuß gegen das Silbernitrat ist, mischt, so erhält man eine Emulsion, in welcher pulveriges Bromsilber fein verteilt ist. Dasselbe ist relativ ziemlich wenig empfindlich gegen Licht (ungereiftes Bromsilber); die hohe Empfindlichkeit, welche die Bromsilbergelatineplatten des Handels auszeichnet, erhält das Bromsilber erst durch den sogenannten „Reifungsprozeß“, wobei es in körniges Bromsilber übergeht. Das körnige „gereifte Bromsilber“ zeichnet sich durch sehr hohe Lichtempfindlichkeit aus. Das bei der Belichtung in der Kamera entstehende unsichtbare „latente Lichtbild“ kann mit Hilfe von geeigneten Ent-

1) Ann. d. Chim. et Phys. 1874, Bd. 5.
2) Eders Handb. d. Photogr. 1906, I. Teil, Photochemie, S. 121.
3) Phot. News 1881, S. 174.

wicklern hervorgerufen werden, indem bei diesem Vorgang die minimalen Mengen von Ag_2Br, welche bei der Belichtung entstanden sind, vom Entwickler reduziert werden und sich die Reduktion nach Liesegang entsprechend der Gleichung: $Ag + AgBr = Ag_2Br$, welches vom Entwickler wieder reduziert wird usw., fortsetzt, bis die Gelatineschicht nur mehr Silber und Silberbromid enthält, welches letztere beim Fixieren mit Natriumthiosulfatlösung gelöst wird. Das latente Lichtbild gestattet auch eine physikalische Entwicklung, wenn man die belichtete Platte fixiert und sodann mit einer Silbernitrat enthaltenden Entwicklerlösung behandelt (Kogelmann[1])). Gegenüber der Subhaloidtheorie, welche das Vorhandensein von Subbromid im belichteten Bromsilber annimmt, steht jene Theorie, der zufolge das latente Bild aus Silberbromid und kolloidem Silber besteht. Bei der Entwicklung werden geringe Mengen Silberbromid vom Entwickler gelöst und reduziert; das reduzierte Silber fällt an den Silber enthaltenden Stellen an, wird adsorbiert, neues AgBr wird gelöst und reduziert usw., bis die Schwärzung vollständig ist. Sowohl bei der chemischen als auch bei der physikalischen Entwicklung sind es die kolloiden Silberteilchen, welche als Kondensationskerne für das reduzierte Silber funktionieren und Silber zu adsorbieren vermögen (Reinders, a. a. O.).

Die Herstellung der lichtempfindlichen Emulsion wird von den Trockenplattenfabriken im großen Maßstab betrieben. Man unterscheidet der Hauptsache nach drei Arten der Emulsionsbereitung, nämlich: 1. Methode mit Silberoxydammoniak, 2. das Siedeverfahren, 3. das kalte Verfahren.

Die Methode der Emulsionsbereitung mit Silberoxydammoniak eignet sich sowohl zur Herstellung von weniger empfindlichen Emulsionen, als auch von hochempfindlichen sogenannten Rapidemulsionen. Für weniger empfindliche Trockenplatten, welche sehr klar und kräftig arbeiten, empfiehlt J. M. Eder[2]) folgendes Verfahren:

Lösung A)	Ammoniumbromid	20 g
	(oder Kaliumbromid	24 „),
	Kaliumjodid (Lösung 1 : 10)	3 ccm,
	Gelatine (hart)	20 g,
	Wasser (destilliert)	250 ccm.
„ B)	Silbernitrat	30 g,
	Wasser (destilliert)	250 ccm.

Man läßt die Gelatine quellen und fügt, nachdem man bis zur Lösung am Wasserbad erwärmt hat, die übrigen Bestandteile der Lösung A) hinzu, worauf man auf 30—40° C abkühlen läßt. Zur Lösung B) wird so viel Ammoniak (spez. Gew. 0,91) gegeben, bis der anfangs entstandene Niederschlag gelöst ist. Man gießt nun diese Lösung in der Dunkelkammer bei rotem Licht, ohne sie zu erwärmen, portionsweise unter Umschütteln in Lösung A), wobei eine Emulsion erhalten wird, welche man im Wasserbad bei 30—40° C während 30—45 Minuten digeriert. Es werden nun noch 15—20 g harte Gelatine in Wasser quellen gelassen, geschmolzen und zur Emulsion gegeben. Diese Emulsion wird in einer flachen Porzellanschale erstarren gelassen, nach 12 Stunden zerschnitten oder in Nudeln gepreßt (durch weitmaschigen Stoff) in fließendem Wasser

1) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1895, S. 418.
2) Handb. d. Photogr. 1890, Teil III.

einige Stunden gewaschen, geschmolzen und nach eventuellem Zusatz von Alaun und Kaliumbromid auf Glasplatten vergossen. Die mit Hilfe dieser Emulsion hergestellten Trockenplatten besitzen eine Empfindlichkeit von 7—10 ° Scheiner.

Hochempfindliche, sogenannte „Rapidplatten" von über 13 ° Scheiner erhält man durch Erhöhung der Temperatur beim Mischen der Emulsion (bis 50 ° C, aber nicht darüber) und Digerieren während 45 Minuten, oder durch Mischen und Digerieren bei niedrigerer Temperatur durch längere Zeit (1—2 Stunden); zur Verminderung der Schleierbildung setzt man im ersteren Falle 3—4 % Jodsalz vom Gewicht des Bromsalzes zu.

R. Namias[1]) gibt folgende Vorschrift zur Herstellung einer hochempfindlichen Bromsilbergelatineemulsion:

I.	Wasser (destilliert)	500 ccm,
	harte Emulsionsgelatine	40 g,
	Bromkalium	50 „
	Jodkalium	0,6 g,
	Zitronensäure	7 g.
II.	Wasser (destilliert)	500 ccm,
	Silbernitrat	60 g.

Ammoniak bis zur Auflösung des anfangs entstehenden Niederschlages, jedoch nicht im Ueberschuß.

Die, wie oben angegeben, erhaltene Emulsion wird bei 50 ° C unter Rühren in einem geschlossenen Gefäß 30—45 Minuten oder bei 40 ° C 45—60 Minuten reifen gelassen.

Die saure Siedemethode gibt Platten, welche eine Empfindlichkeit von 6—7 ° Scheiner besitzen und weich und brillant arbeiten. Man bereitet folgende Lösungen:

A)	Bromammonium . . .	20 g,	harte Gelatine . .	20 g,
	Jodkaliumlösung (1 : 10)	6 ccm,	destilliertes Wasser	200 ccm,
B)	Silbernitrat	30 g,	„ „	125 „
C)	Harte Gelatine . . .	20 „	Wasser	200 „

Nach erfolgter Quellung der Gelatine bzw. Lösung der Salze werden A), B) und C) im Wasserbad bei 60 ° C digeriert, bis die Lösung der Gelatine erfolgt ist, dann wird B) in A) portionsweise unter Schütteln gegossen und diese konzentrierte „Emulsion" im Wasserbad bei Siedehitze 30 Minuten digeriert. Dann wird sie in die inzwischen abgekühlte Lösung C) gegossen, gut geschüttelt, in eine Tasse ausgegossen, erstarren gelassen, gewaschen usw. (Eder a. a. O.).

Emulsionen, welche nach dem Siedeverfahren hergestellt sind, sollen sich nach Bach zur Herstellung von Ferrotypplatten sehr gut eignen, da sie auf schwarz lackiertem Eisenblech vergossen, Platten liefern, welche mit Glyzin-Ammoniakentwickler entwickelt nach dem Fixieren helle positive Bilder ergeben.

Von den „Verfahren der kalten Emulsionsbereitung" ist jenes von Henderson[2]) am gebräuchlichsten. Man erzielt mit diesem Verfahren Platten von 5—9 ° Sch. Empfindlichkeit, welche in der Regel sehr weich arbeiten. Man löst zur Ausführung des Verfahrens in einem Kochkolben 2—3 g Gelatine in 75 ccm Wasser bei 50 ° C, fügt dann 3 g Ammoniumkarbonat, ferner 22 g Bromammonium, 3 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) und schließlich 200 ccm Alkohol (92 prozentigen) und 9 ccm Ammoniak (D = 0,91) hinzu und läßt erkalten. In der Dunkelkammer wird nun bei rotem Licht eine Lösung von 30 g Silbernitrat in 150 ccm Wasser zu obiger Lösung unter Umschütteln in kleinen Portionen gegeben und die Emulsion 10 Stunden (über Nacht) stehen gelassen, wobei dieselbe reift. Dann werden 40 g Winterthurgelatine in so viel Wasser, daß selbe gerade

1) Phot. Chem. 1907, Bd. I, S. 138.
2) Siehe Eders Handb. der Photographie, III. Teil (1902), S. 369.

bedeckt erscheint, quellen gelassen. Das überschüssige Wasser wird abgegossen, die Gelatine geschmolzen und zur vorher auf 35 ° C erwärmten dünnen Bromsilberemulsion gegeben, geschüttelt und erstarren gelassen. Nach 1—2 Stunden wird zerkleinert, gewaschen usw.

Obernetters „kalter Emulsionsprozeß" besteht darin, daß man in 100 ccm Wasser 10 g kristallisierte Soda und 8 g Zitronensäure löst und diese Flüssigkeit mit einer Lösung von 50 g Gelatine in 500 ccm Wasser mischt; man setzt sodann unter Umrühren 100 g Silbernitrat in 200 ccm Wasser gelöst zu. In einer flachen Porzellantasse wird über Nacht erstarren gelassen, die Emulsion mit einem Hornspatel zerkleinert und mit einer Lösung von 30 g kristallisierter Soda und 100 g Bromammonium in 500 ccm Wasser übergossen. Man läßt sie 6—18 Stunden stehen und rührt von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab um, hierauf wird die Emulsion gewaschen und geschmolzen; auf je 100 ccm Emulsion werden 5 ccm Alkohol und 2—5 Teile Eiweiß zugesetzt. Diese Emulsion gibt weniger empfindliche, aber gut zeichnende Negative und soll sichere Resultate liefern.

R. Abegg und K. Hellwig erhielten ein Patent auf die Herstellung von Halogensilberemulsion durch Fällen von Halogensilber, z. B. Bromsilber, Lösen desselben in Bromammoniumlösung, Fällen durch Zusatz von viel Wasser und Emulgieren des ausgeschiedenen Bromsilbers in Gelatine-

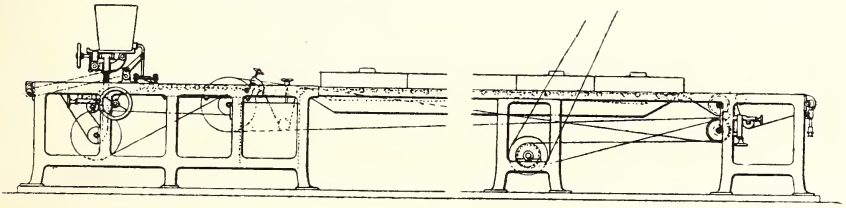

Abb 5. Trockenplattengießmaschine der Radebeuler Maschinenfabrik August Koebig.

lösung (D. R. P. Nr. 115072 vom 23. März 1899, siehe auch das Zusatzpatent Nr. 116096).

Die fabriksmäßige Herstellung von Halogensilbergelatine-Emulsionsplatten geschieht in staubfreien (Luftfilter), gut ventilierten Räumen, welche mit rotem, in manchen Fabriken mit grünem Licht beleuchtet sind. Die Herstellung der Emulsion erfolgt in mit Rührwerk versehenen, entsprechende Mengen fassenden Gefäßen aus geeignetem Material. Die gereifte erstarrte Emulsion wird mittels Pressen (Nudelpressen) durch ein Silber- oder Nickelgitter gedrückt, in eigenen Wässerungsvorrichtungen gewaschen und geschmolzen.

Das Gießen der vorher unter Verwendung eigens hierfür konstruierter Waschmaschinen gewaschenen und gereinigten, eventuell mit Unterguß versehenen Glasplatten geschieht mit Gießmaschinen (Abb. 5). Die Platten werden mittels des Anlegefalzes bzw. eines Walzentisches, der aus einer Anzahl horizontaler Gummiwalzen, die zu einem ebenen Tisch ausgeglichen sind und auf welche die Platten gelegt werden, besteht, dem Gießer, der verschieden eingerichtet sein kann (Schlitz, Tauchwalze mit Schlepper, Kaskadengießer von A. Koebig, Radebeul) zugeführt und mit Emulsion versehen. Hierauf passieren sie ein System von Waschwalzen, in dem die Rückseite der Trockenplatten von etwa anhaftenden Emulsionsresten befreit wird. Dann werden sie vom Kühltuche, das eine Länge bis 5 m hat und von horizontalen, in Kühlwasser tauchenden Walzen getragen wird, übernommen, und nachdem dieses den mit Blechhauben (wegen eventueller Staubteilchen) überdeckten Kühltisch verlassen hat und die Platten erstarrt sind, vom Trockenfilz übernommen, der etwa anhaftende Wassertropfen von der Rückseite der Platten absaugt, worauf diese in ventilierten staubfreien Trockenräumen getrocknet werden.

An Stelle der Glasplatten werden heute sehr oft dünne Häutchen oder stärkere Blätter aus Zelluloid oder Azetylzellulose („Films“) verwendet. Die Herstellung der lichtempfindlichen Films erfolgt gleichfalls auf maschinellem Wege[1]). Sie umfaßt die Herstellung der Rohfilms und das Auftragen der Emulsion auf diese Unterlage. Man teilt die Films in Rollfilms und Planfilms ein. Die ersteren kommen auf Spulen aufgerollt, die letzteren als Blätter in Packungen (Filmpack) in den Handel. Zu den Rollfilms gehören auch die seitlich beiderseits gelochten Kinofilms.

Lichthoffreie Platten. Prestwich[2]) empfahl, der Bromsilbergelatineemulsion verkochte Stärke 1 Teil auf 3 Teile Gelatine zuzusetzen; eine solche Emulsion gibt lichthoffreie Schichten. Dieser Zweck wird in England durch einen Unterguß von sehr wenig empfindlicher Emulsion erreicht, auf welchem die hochempfindliche Bromsilberemulsionsschicht sich befindet (Sandell-Platten[3])). Magerstedt[4]) empfiehlt zum gleichen Zweck gefärbte Gelatineuntergüsse zu verwenden. Hierzu eignen sich: Rote Farbstoffe der Rosanilinreihe, Rosolsäurefarbstoffe, Koralline, Aurin, Safraninfarbstoffe, Phosphin, Uranin. Die Zwischenschicht zwischen Glas und lichtempfindlicher Schicht wird beim Fixieren im sauren Fixierbad entfärbt.

Für die Zwecke der Photographie mittels der Röntgenschen X-Strahlen verwendet man Platten mit sehr dicker Schicht und solche mit doppelter Schicht, wodurch die Empfindlichkeit erhöht und die Expositionszeit wesentlich verkürzt wird. Noch besser eignen sich „Films mit zwei Schichten“[5]) zu diesem Zwecke.

Zur Herstellung von Photographien in natürlichen Farben nach Lippmann werden Bromsilbergelatinetrockenplatten gewünscht, welche „fast kornlos“ sind. Dies erreicht man durch Mischen von Bromkaliumgelatinelösung mit Silbernitratgelatinelösung bei möglichst niedriger Temperatur, sofortiges Vergießen der Emulsion, Waschen der Platten und Trocknenlassen[6]).

Nach des Verfassers Versuchen lassen sich solche Platten in folgender Weise herstellen. Man bereitet sich zwei Lösungen:

A) Gelatine 10, Wasser 300, Silbernitrat 6 Teile,
B) „ 20, „ 300, Bromkalium 5 „

Diese Lösungen werden auf 35° C abgekühlt; bei Ausschluß des Tageslichtes wird A) unter Rühren portionsweise in B) gegossen, wobei eine nur sehr schwach opalisierende Flüssigkeit entsteht. Die Emulsion wird nun mit dem geeigneten Sensibilisator versetzt. (Zyaninlösung, 1 : 500, 4 ccm, Erythrosinlösung, 1 : 800, 4 ccm mischen, auf je 100 ccm Emulsion 2—4 ccm zufügen), über entfetteten Hanf filtriert und vergossen. Die Platten werden auszentrifugiert, erstarren gelassen, kurz gewaschen (5 bis 10 Minuten) und getrocknet.

Als Entwickler dient der Lumièresche Entwickler in nachstehender, etwas veränderter Form:

A) Wasser 100 ccm, Pyrogallol 1 g,
B) Wasser 200 ccm, Bromkalium 20 g, Ammoniak (D = 0,960 bei 10° C) 67 ccm.

Man mischt von A) 10 ccm, von B) 20 ccm mit 70 ccm Wasser. Fixiert wird mit vier- bis fünfprozentiger Zyankaliumlösung.

---

1) Siehe unter „Zelluloid“ im II. Teil dieses Werkes.
2) Brit. Journ. Photogr. 1894, S. 170.
3) Eders Jahrbuch f. Photogr. f. 1893, S. 378.
4) D. R. P. 1892, Nr. 73101.
5) Solche Films erzeugt die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation und Dr. M. Levy in Berlin.
6) Näheres siehe: E. Valenta, Photographie in natürlichen Farben, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale), 1912. 2. Aufl.

Farbrasterplatten, wie sie heute allgemein zur Herstellung von farbigen Photographien nach dem Dreifarbensystem benutzt werden, sind panchromatische Trockenplatten, deren lichtempfindliche silberreiche dünne Bromsilbergelatineschicht auf einem aus sehr kleinen regelmäßigen oder unregelmäßigen, in einfacher Lage angeordneten, in den drei Grundfarben, Orange, Grün, Blauviolett, gefärbten lichtdurchlässigen Filterelementen bestehenden Farbraster befindlich ist. Die Aufnahme erfolgt von der Glasseite durch den Farbraster unter Vorschaltung eines Spezialgelbfilters zur Dämpfung der Blauwirkung. Das Bild wird entwickelt, mittels eines aus Kaliumpermanganat- oder Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure bestehenden Umkehrungsbades entfernt, belichtet, das restliche Bromsilber mittels eines Entwicklers reduziert, worauf das Bild in der Durchsicht in Naturfarben erscheint. Derartige Platten sind unter anderen die Autochromplatte der Gebr. Lumière in Lyon, deren Raster aus gefärbten Stärkekörnern besteht, und die Farbenplatte der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, welche gleichfalls einen Kornraster (Gummikörner) besitzt.

Für die Zwecke des Positivprozesses wird Bromsilbergelatineemulsion auf mit Gelatine vorpräpariertes Papier gegossen (Bromsilberpapier).

Als Emulsion für diesen Zweck empfiehlt Eder eine Jodbromemulsion, und zwar:

A) Bromammonium 18 g, Jodkalium 2—4 g, Gelatine 50—80 g, Wasser 400 ccm.

B) Silbernitrat 30 g, Wasser 400 ccm.

Man erwärmt beide Lösungen auf 50—60° C und trägt B) partienweise unter Umrühren in A) bei rotem Licht ein, läßt $^1/_4$—1 Stunde reifen, gießt zum Erstarren aus usw.

Prestwich[1]) setzt der Bromsilberemulsion für Positivpapier Stärke zu, wodurch matte Schichten erhalten werden. Das gleiche empfiehlt Junk[2]), welcher ein D. R. P. (Nr. 83049) auf sein Verfahren mit „Bromsilberstärkeemulsion“ nahm.

Bromsilbergelatinepapier wird auch zur Herstellung von Negativen verwendet. Solches Negativpapier wird mit Hilfe eines möglichst wenig Struktur aufweisenden dünnen transparenten Papieres hergestellt. Die Negative werden mittels einer Lösung von Vaseline in Benzol vollkommen transparent gemacht. — Negativpapier wird, da es keine Lichthöfe gibt, billiger als Platten zu stehen kommt und insbesondere, da bei größeren Formaten die Narbenstruktur des Papieres weniger stört, neuester Zeit häufig an Stelle von Trockenplatten verwendet[3]).

Emulsionen, welche neben Bromsilber Chlorsilber enthalten (Chlorbromsilberemulsionen), werden zur Herstellung von Projektionsdiapositivplatten (Laternplatten) und zu jenen von Gas-

1) A. a. O.

2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1896, S. 482.

3) Sehr gutes derartiges Negativpapier erzeugen u. a. die Firmen „Herlango“, Wien, und „Neue Photographische Gesellschaft“, A.-G., Berlin-Steglitz.

lichtpapieren (Schnellkopierpapiere) verwendet. Derartige Gelatineemulsionen geben Bilder mit warm braunen bis schwarzen Tönen.

Eine gute Chlorbromsilberemulsion für Diapositivplatten und normale Negative erhält man nach folgender Vorschrift: Lösung A) 50 g Gelatine werden in 400 ccm Wasser quellen gelassen und sodann bei 50—60 ° C im Wasserbad geschmolzen, worauf man zur Lösung 15,2 g Bromammonium, 1,5 g Chlorammonium und 6 Tropfen Salpetersäure zugibt. Lösung B), bestehend aus 400 ccm Wasser und 30 g Silbernitrat, wird gleichfalls auf 50—60 ° C erwärmt und in der Dunkelkammer portionenweise unter Umschütteln zu Lösung A) gefügt. Die Emulsion wird in der gewöhnlichen Weise zum Erstarren gebracht, zerschnitten, gewaschen, geschmolzen und vergossen (Valenta[1])). Nach des Verfassers Untersuchungen enthalten die deutschen und österreichischen Fabrikate von Chlorbromsilberplatten relativ mehr Chlorsilber als die englischen Platten, bei denen der Gehalt an Bromsilber unter Umständen viel größer ist als deren Chlorsilbergehalt; sie besitzen deshalb auch eine geringere Empfindlichkeit als die englischen Laternplatten.

Da gewisse Chlorbromsilberemulsionen eine kürzere Tonabstufung als die härtest kopierenden (ungereiften) Bromsilberemulsionen zeigen

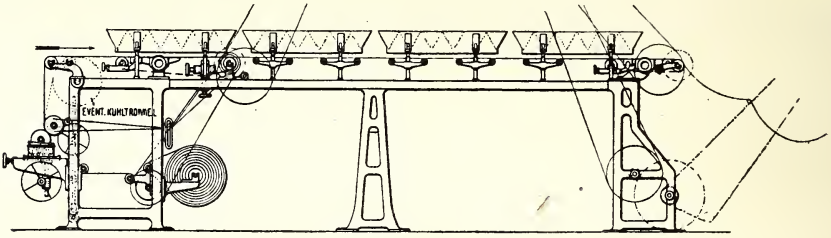

Abb. 6. Anlage für die Herstellung von Gelatineemulsionspapieren der Radebeuler Maschinenfabrik August Koebig.

und sehr kräftig arbeiten, werden solche Platten dazu benutzt, nach flauen, schleierigen Negativen brillante, kontrastreiche Duplikatnegative herzustellen.

Die Chlorbromsilberemulsions-Entwicklungspapiere sind sogenannte Schnellkopierpapiere, welche heute von jeder Fabrik photographischer Papiere, welche Bromsilberpapier erzeugt, in den Handel gebracht werden und sehr beliebt sind. Sie führen die verschiedensten Phantasienamen, wie Velox-, Lenta-, Vindogas-, Palagaslichtpapier usw.

Die Fabrikation photographischer Emulsionspapiere (Brom-, Chlorbromsilberpapier, Aristo- und Zelloidinpapier) wird, wie die Trockenplattenfabrikation, heute fast ausschließlich auf maschinellem Wege betrieben. Das Auftragen der Emulsion besorgen die Auftragmaschinen, welche, je nachdem sie für Gelatine- oder Kollodiumemulsionen bestimmt sind, kleine Verschiedenheiten im Bau zeigen. Abb. 6 stellt eine solche für Gelatineemulsionen bestimmte Auftragmaschine dar. Dieselbe besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, der Auftragvorrichtung und dem Kühltisch. Der Auftrag erfolgt meistens durch eine in Kugellagern laufende Tauchwalze. Die Emulsion befindet sich in einem Tontrog oder einer silberplattierten Mulde, welche ihrerseits in einem heizbaren Warmwasserkasten ruht, oder es sind zwei Walzen vorhanden (zwei Walzensystem der Radebeuler Maschinenfabrik A. Koebig). Die mit Emulsion versehene Papierbahn wird aufwärts zu einer von parallelen Walzen gebildeten Fläche geführt, wo die Emulsion durch die Wirkung der über der Papierfläche angeordneten Kühlkästen erstarrt. Die Fortbewegung des meist mit einer Baryt-Leimschicht, auf welche die Emulsion gegossen wird, versehenen

1) Phot. Korresp. 1899, Nr. 36, S. 530.

Papieres (gestrichenes, barytiertes Papier, siehe Papier) erfolgt durch pneumatische Zugtische nach Art der bei den Streichmaschinen für Buntpapiere üblichen. Nach dem Verlassen der Auftragemaschine wird das Papier, auf Stäben in Schleifen aufgehängt, getrocknet. Der Aufhängeapparat ist ähnlich konstruiert wie jene Vorrichtungen, welche in der Buntpapierfabrikation zum gleichen Zwecke verwendet werden.

Bei den Kollodiumemulsions-Auftragemaschinen ist die Auftragevorrichtung (Tauchwalze) in Tischhöhe angebracht, der Tisch ist heizbar

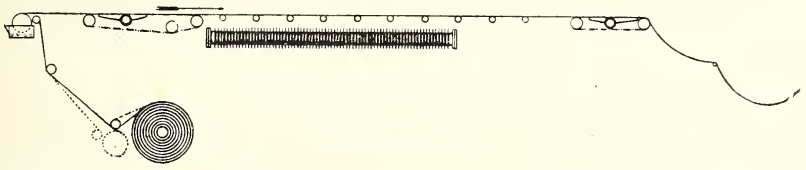

Abb. 7. Anordnung für Kollodiumauftrag (schematisch).

und entweder nur $3^1/_2$—4 m lang, in welchem Falle das Papier in der Aufhängevorrichtung fertiggetrocknet wird, oder er ist 20—25 m lang, so daß das ätherisch-alkoholische Lösungsmittel, während die Papierbahn den Tisch passiert, verdampft, und das Papier nach Verlassen desselben sofort gerollt werden kann.

Abb. 7 zeigt schematisch die Anordnung für Zelloidinemulsionsauftrag (siehe auch II. Teil dieses Werkes, Kollodium).

Für denjenigen, welcher sich mit der Herstellung von Bromsilbergelatinetrockenplatten befassen will, sollen folgende allgemeine Gesichtspunkte, die Emulsionsbereitung betreffend, erwähnt werden:

Die Umsetzung des Silbersalzes mit den Haloidsalzen erfolgt in der Weise, daß zuerst das Jodsalz, dann das Bromsalz und zuletzt das Chlorsalz umgesetzt wird.

Da es praktisch nicht durchführbar erscheint, die Mengen der angewendeten Haloidsalze so zu nehmen, daß eine absolut genaue Absättigung des Silbersalzes erfolgt, und da andererseits ein Ueberschuß von Silbernitrat zur Schleierbildung Veranlassung geben könnte, arbeitet man mit einem Ueberschuß von Haloidsalz; dieser Ueberschuß ist bei Bromsilbergelatine an bestimmte Grenzen gebunden, und ist das beste Verhältnis nach Eder 4 Teile Bromkalium (3,3 Teile Bromammonium) auf 5 Teile Silbernitrat.

Nach Debenham[1]) ist es notwendig, wenn man hochempfindliche Emulsionen herstellen will, mit einem großen Ueberschuß von Bromkalium (die doppelte Menge des zur Fällung des Silbernitrats erforderlichen Salzes) zu arbeiten.

Wenn man eine zur Gallerte erstarrte Bromsilbergelatineemulsion bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überläßt, tritt ein Reifen derselben ein, das Bromsilberkorn vergrößert sich und die Emulsion wird lichtempfindlicher, auch das zweimalige Umschmelzen der Emulsion übt einen günstigen Einfluß auf die Empfindlichkeit und man benutzt diese Tatsache zur Herstellung hochempfindlicher Emulsionen, indem man wenig empfindliche, aber schleierfreie Emulsionen nach dem Waschen schmilzt, erstarren läßt und im Eiskasten 1—3 Wochen aufbewahrt, bevor man sie abermals schmilzt und vergießt. Zumeist wird jedoch das „Reifen“ durch Digerieren der Emulsion in der Wärme bewirkt.

Beim Reifen des Bromsilbers tritt eine Veränderung in der Farbe ein, gereiftes Bromsilber zeigt eine gelbgrüne Farbe und läßt blau- bis rotviolettes Licht durch; bei zu lange andauernder Digestion in der Wärme

1) Phot. Centralbl. 1896, S. 231.

wird das Bromsilber grobkörnig (Körner bis $^4/_{100}$ mm Durchmesser), welcher Vorgang durch Abwesenheit von Bromsalzüberschuß und zu hohe Temperatur begünstigt wird. Solches Bromsilber gibt schleierige Platten. — Man soll daher die Temperatur von 60° C nicht überschreiten bzw. bei Siedeemulsionen nicht länger als $^1/_2$ Stunde digerieren.

Es ist ferner nicht gleichgültig, ob man beim Mischen von Bromsalz und Gelatine mit Silbernitrat die Lösungen mit viel oder wenig Wasser verdünnt hat. Mit wenig Wasser verdünnte Emulsionen reifen rascher (Monckhoven). Dies ist insbesondere beim Siedeprozeß von Wichtigkeit. Die konzentrierte Emulsion muß jedoch, wenn sie kein klumpiges Bromsilber ausscheiden soll, genügend Gelatine (etwa 10%) enthalten. Ein geringerer Gelatinezusatz gibt bei normaler Wassermenge ein sehr feines Korn und verringert die Gefahr der Schleierbildung, sowohl bei Siede-, als auch bei Ammoniakemulsionen.

Von größerem Einfluß auf die Steigerung der Empfindlichkeit ist die Gegenwart von Ammoniak bzw. Alkalien in der Emulsion. Dies führt Eder bei Ammoniak darauf zurück, daß dasselbe geringe Mengen Bromsilber löst, welches durch Wasser als empfindlicheres Präparat gefällt wird; ferner entfernt es Spuren schädlicher Säuren und endlich bewirkt es eine rasche molekulare Umlagerung des unempfindlichen in das empfindliche Bromsilber. Die Uebelstände der Anwendung von Ammoniak bestehen in zu großer Intensität, Neigung zur Schleierbildung und schlechtes Haften der Emulsion am Glase („Kräuseln" der Platten).

Das Ammoniak kann entweder der neutralen oder sauren Bromsilberemulsion zugesetzt werden, oder man fügt es bereits beim Mischen zu, indem man entweder die Bromsalzlösung damit versetzt oder die Silbernitratlösung, in welch letzterem Falle die Silbernitratlösung nicht zu erwärmen ist. Das letztere Verfahren gestattet eine kürzere Digestionsdauer ($^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) bei niedriger Temperatur (40—45° C), während man bei Zusatz des Ammoniaks zur Bromsilbergelatinelösung bei höherer Temperatur (bis 60° C) und längere Zeit (1—2 Stunden) digerieren kann und höhere Empfindlichkeit bei nicht so großer Intensität erzielt.

Weit weniger energisch als Ammoniak wirkt Ammoniumkarbonat, auf dessen günstige Wirkung Eder[1]) zuerst aufmerksam machte. Derselbe setzt reiner, in neutraler oder saurer Lösung gekochter Bromsilbergelatineemulsion bei 40—50° C, 2—5%, einer Lösung von Ammoniumkarbonat (1:10) zu, digeriert bei dieser Temperatur $^1/_2$—2 Stunden nach und läßt 48 Stunden kalt stehen.

Die Zitronensäure hat bei Bereitung von Emulsionen nach dem Silberammoniakverfahren den Zweck, einen kleinen Teil des Ammoniaks zu neutralisieren, überdies ist die unter Verwendung von etwas Zitronensäure erhaltene Emulsion weniger zum Schleiern geneigt (Namias a. a. O.). Man erhält kräftige Negative ohne Schleier und ohne weichen Charakter.

Von großem Einfluß auf den Charakter der Emulsion ist der Umstand, ob dieselbe eine reine Bromsilberemulsion ist oder außer Bromsilber noch Jod- oder Chlorsilber enthält. Im Handel finden sich zumeist Jodbromsilber und reine Bromsilbergelatineplatten vor. Die ersteren bilden den größeren Anteil und die Fabrikanten verwenden gern Jodbromsilberemulsionen, weil solche Emulsionen längeres Digerieren bei höherer Temperatur als reine Bromsilberemulsionen vertragen, ohne schleierig zu werden. Ferner weil die Platten einen größeren Spielraum in der Exposition gestatten und endlich, weil dieselben bei längerer Entwicklung besser durchgezeichnete Negative liefern. Der Gehalt an Jodsilber darf aber nur ein geringer sein, und es soll über 5% nicht hinausgegangen werden, da sonst langsame Entwicklung, desgleichen Fixierung der Platten die Folge wäre und dünne Negative mit glasigen Schatten erhalten werden.

Der Zusatz von Chlorsilber zu Bromsilberemulsionen erhöht deren Neigung zum Schleiern und kann daher bei Herstellung von Bromsilbergelatineplatten für Aufnahmen (Porträt, Landschaft) nur in sehr beschränktem

1) Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1880, Bd. 81.

Maße angewendet werden, wenn es sich beispielsweise darum handelt, sehr klar, aber dünn arbeitende Emulsionen detailreicher arbeiten zu machen. Dagegen finden Chlorbromsilberemulsionen mit größerem Gehalte an Chlor ausgebreitete Verwendung bei Herstellung von Diapositivplatten und Gaslichtpapieren (siehe Seite 145).

Untersuchung von Gelatinesilbersalzemulsionen[1]).

Zur Bestimmung der Plattenempfindlichkeit verwendete man früher ein Skalenphotometer mit einer durch Belichten mit einem Stück Magnesiumdraht zum Leuchten gebrachten Lumineszenzplatte (siehe Seite 93) als Lichtquelle (Warnerke-Sensitometer) und drückte die Empfindlichkeit in Warnerkegraden aus. Da dieses Instrument aber sehr wenig verläßliche Angaben liefert, wird heute in Oesterreich und Deutschland hauptsächlich das Scheinersche Sensitometer zur Plattenprüfung verwendet.

Bei dem Scheinerschen Sensitometer[2]), das aus einer vor der zu prüfenden Platte befindlichen rotierenden, mit abgestuften Ausschnitten versehenen Scheibe besteht, und als Lichtquelle eine Benzinkerze in 1 m Entfernung von der zu prüfenden Platte besitzt, wirkt die Lichtquelle direkt auf die Platte ein.

Zwischen Nummern des Scheinerschen Sensitometers beim Abstand der Benzinkerze = 1 m und einer Belichtungszeit von einer Minute besteht folgender Zusammenhang von relativer Lichtmenge, Lichtintensität in Sekunden-Meterkerzen und relativer Empfindlichkeit der geprüften photographischen Platten (siehe Eders Ausf. Handb. d. Photogr., Bd. III, 5. Aufl., S. 215):

Nummer von Scheiners Sensitometer	Relative Lichtmenge	Logarithmus der Lichtmenge log J	Lichtintensität in Sekunden-Meterkerzen	Relative Lichtempfindlichkeit der Platten
20	1,00	0,00	0,013	100,0
19	1,27	0,10	0,016	78,5
18	1,62	0,21	0,021	61,6
17	2,07	0,32	0,026	48,3
16	2,64	0,42	0,033	37,9
15	3,36	0,53	0,042	29,8
14	4,28	0,63	0,054	23,4
13	5,45	0,74	0,069	18,3
12	6,95	0,84	0,088	14,4
11	8,86	0,95	0,112	11,3
10	11,3	1,05	0,143	8,9
9	14,4	1,16	0,182	7,0
8	18,3	1,26	0,232	5,5
7	23,4	1,37	0,295	4,3
6	29,8	1,47	0,376	3,4
5	37,9	1,58	0,478	2,6
4	48,3	1,68	0,610	2,1
3	61,6	1,79	0,779	1,6
2	78,5	1,89	0,994	1,3
1	100,0	2,00	1,263	1,0
a	127	2,10	1,604	0,79
b	162	2,21	2,046	0,62
c	207	2,32	2,614	0,48

1) Ueber Untersuchung von Kollodiumemulsionen siehe „Kollodium“.
2) Siehe J. M. Eder, Sensitometrie, Handb. d. Phot. 1903, III. Bd.

Gewöhnliche Trockenplatten des Handels sollen die mittlere Empfindlichkeit von 10 ° Scheiner, Rapidplatten 12—14 ° Scheiner, Extrarapidplatten 16—17 ° Scheiner und darüber bei guter Gradation und befriedigender Klarheit besitzen.

Weit einfacher und dabei mindestens ebenso genau gestaltet sich die Bestimmung der Plattenempfindlichkeit mittels des Eder-Hechtschen Graukeilsensitometers[1]). Dieser Apparat besteht aus einem Goldbergschen Graukeil, dessen Keilkonstante 0,401 ist. Auf diesem Keile, welcher aus neutralgrau gefärbter, auf einer Spiegelglasplatte befindlicher Gelatinetuschemischung besteht, liegt eine Skala auf dünnem Zelluloid, deren Teilstriche 2 mm voneinander entfernt und auf der rechten Seite von vier schmalen, rot, gelb, grün und blau gefärbten Gelatinestreifen bedeckt sind. Diese Streifen sind Lichtfilter, deren Lichtdurchlässigkeit bestimmten Spektralbezirken entspricht und zur Prüfung farbenempfindlicher Platten bestimmt. Der Graukeil befindet sich in einem beiderseits mit Deckeln lichtdicht abschließbaren Rahmen vom Format 9×12 cm; die zu prüfenden Platten werden in denselben in der Dunkelkammer eingelegt und nach Entfernung des auf der Glasseite befindlichen Deckels 1 Minute durch das Glas, das dem Graukeil als Unterlage dient, dem Licht einer Hefner-Alteneckschen Amylazetatlampe (Hefnerkerze) in 1 m Entfernung von der Lichtquelle ausgesetzt, entwickelt, fixiert und gewaschen. Nach dem Trocknen wird der letzte noch eben sichtbare Skalengrad abgelesen und mit Hilfe einer beigegebenen Tabelle die relative Lichtempfindlichkeit ermittelt. An Stelle der Hefner-Alteneckschen Normallampe empfiehlt Eder als sekundäre, für die Praxis bequeme Lichtquelle ein Stückchen Magnesiumband vom Gewicht 2 mg in 3 m Entfernung von der Platte mit einer Weingeistflamme abzubrennen.

In England wird zur Bestimmung der Plattenempfindlichkeit meist der Apparat von Hurter und Driffield verwendet und die Empfindlichkeit in Hurter- und Driffieldgraden (H. u. D. Speeds) ausgedrückt. Daneben finden aber auch andere Apparate, unter diesen das Chapman-Jonessche Skalenphotometer, Verwendung zur Plattenprüfung.

Die folgende Tabelle (S. 151) gibt einen Ueberblick über die verschiedenen Systeme zur Bezeichnung der Plattenempfindlichkeit und gestattet deren Umrechnung[2]).

Die chemische Untersuchung von Brom-, Jod- oder Chlorsilbergelatineemulsionen, sei es nun, daß dieselben in fester gallertartiger Form oder trocken auf den Platten befindlich sind, ist eine Aufgabe, welche des öfteren an den Photochemiker herantritt. J. M. Eder[3]) empfiehlt folgenden Vorgang hierbei:

---

1) J. M. Eder, Ein neues Graukeilphotometer für Sensitometrie, photographische Kopierverfahren und wissenschaftliche Messungen. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), 1920.

2) Luther und Weiß, Phot Rundschau 1909, Bd. 23, S. 32, und J. M. Eder, Graukeilphotometer, S. 28.

3) Dinglers polyt. Journ., Bd. 239, S. 475.

Lichtmenge in S. M. K., welche einen entwickelbaren Eindruck erzeugt = Schwelle	Absolute Lichtempfindlichkeit = 1/Schwelle	Scheiner-Grade	Eder-Hecht-Grade	Warnerke-Grade	Hurters und Driffields aktinographische Zahl	Watkins-Empfindlichkeitsnummer (Plate-Nr.)	Wynne-Plattenempfindlichkeit F	Chapman-Jones-Grade	Schmidtsche Einheiten = Eders „relative Empfindlichkeit"
1,263	0,7918	1	42	15,2	7,2	14,5	24,3	14,9	1
0,991 0	1,009	2	46	16,1	9.2	18,5	27,4	15,3	1,3
0,777 6	1,285	3	48	16,9	11,8	23,5	30,9	15,8	1,6
0,610 3	1,638	4	50	17,8	15,0	30,0	34,9	16,2	2,1
0,479 3	2,086	5	53	18,7	19,1	38,2	39,4	16,8	2,6
0,375 8	2,661	6	56	19,6	24,4	48,7	44,5	17,5	3,4
0,294 9	3,390	7	58	20,5	31,1	62,1	50,2	18,5	4,3
0,231 5	4,320	8	61	21,4	39,6	78,2	57,0	19,5	5,5
0,181 7	5,404	9	64	22,2	50,4	101	64,0	20,6	7,0
0,142 6	7,014	10	66	23,4	64,3	129	72,3	21,1	8,9
0,111 8	8,938	11	68	24,0	82,0	164	81,5	21,7	11,3
0,087 8	11,38	12	71	24,9	104	209	92,1	22,5	14,4
0,c58 92	14,52	13	74	25,8	133	266	104	23,0	18,3
0,054 08	18,50	14	77	26,7	170	339	117	24,0	23,4
0,042 44	23,56	15	80	27,5	216	432	132	25,0	29,8
0,033 32	30,02	16	82	28,4	276	551	150	—	37,9
0,026 14	38,26	17	84	29,3	351	702	169	—	48,3
0,020 51	48,75	18	86	30,2	448	895	190	—	61,6
0,016 10	62,18	19	88	31,1	570	1040	215	—	78,5
0,012 63	79,18	20	90	31,9	727	1454	243	—	100

a) Bestimmung des Silbers. Von der Gelatineemulsion werden etwa 10 g abgewogen, mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt, mit überschüssiger Salpetersäure versetzt und einige Stunden am Wasserbad digeriert. Das Bromsilber wird durch diese Behandlung als kompakter Niederschlag gefällt und kann leicht auf einem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen werden. Zur Kontrolle wird das Bromsilber mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen, wodurch es in Metall übergeht, das als solches gewogen werden kann. — Getrocknete Gelatineemulsion wird zunächst in Wasser eingeweicht, dann in der Wärme gelöst und in der erwähnten Weise behandelt.

Von mit Gelatineemulsion überzogenen Glasplatten läßt sich eine zur Analyse hinlängliche Menge dadurch erhalten, daß man die Schicht in kaltem Wasser anquellen läßt, mittels eines Spatels ablöst, trocknet und jetzt erst zur Analyse bringt. Das auf einer Platte befindliche Gesamtgewicht an Emulsion kann dadurch leicht bestimmt werden, daß man die überzogene Platte wiegt, mit heißem Wasser wäscht, wodurch die Gelatineemulsion entfernt wird, und wieder wiegt. Ein etwaiger Versuch, den Silbergehalt durch bloßes Glühen usw. zu bestimmen, würde zu falschen Resultaten führen, weil nicht nur die Gelatine einen wechselnden Aschengehalt aufweist, sondern auch nicht selten Kaliumnitrat oder Bromid (vom schlechten Auswaschen der Emulsion bei deren Darstellung herrührend) zugegen sind.

b) Bestimmung von Bromsilber neben Jod- und Chlorsilber. Die Emulsion enthält meistens nur Bromsilber. Jedoch finden sich Jodbromsilberemulsionen, welche beiläufig zehnmal mehr Bromsilber als Jodsilber enthalten, im Handel (namentlich in England) vor. Man erkennt diesen Zusatz schon an der tiefgelben Farbe der auf einer Platte ausgebreiteten Emulsion. Sehr selten wird eine chlorsilberhaltige „Bromsilbergelatine" vorkommen. Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jod-

silber gelingt leicht, wenn man die mittels Salpetersäure ausgeschiedenen Silbersalze nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse untersucht. Für eine annähernde Bestimmung genügt es, den Niederschlag zuerst mit kohlensaurem Ammoniak (wobei sich Chlorsilber löst und aus der Lösung durch Salpetersäure gefällt wird), dann mit Aetzammoniak (wobei Bromsilber in die Lösung geht) zu behandeln; etwa vorhandenes Jodsilber bleibt ungelöst am Filter. Bei genauen Analysen sind die üblichen streng quantitativen Methoden einzuhalten. (Verfasser verfährt zur Bestimmung von Jodsilber neben Bromsilber in Gelatineemulsionen in folgender Weise: 1—2 g der von den Platten abgeschabten Emulsion werden in 50—60 ccm Wasser quellen gelassen. Durch Aufkochenlassen unter Zusatz von 20—30 ccm Salpetersäure, Abfiltrieren des ausgeflockten Halogensilbers, Auswaschen, Trocknen, Einäschern des Filters, Erhitzen bis zum beginnenden Schmelzen des Niederschlages und Wägen ermittelt man den Gehalt an Gesamthalogensilber. Das Jod wird, nach Ueberführung des Halogensilbers in Alkalihalogenverbindungen, Freimachen des Jods mit salpetriger Säure und Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff, durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt und auf Jodsilber gerechnet. Die Differenz vom Gesamthalogensilber gibt den Gehalt an Bromsilber. Valenta[1]).)

c) Bestimmung des Gelatine- und des Wassergehaltes Durch Eindampfen und Trocknen bei 100° C ergibt sich der Wassergehalt. Aus der Trockensubstanz, von welcher Bromsilber, Bromkalium u. a abgezogen wird, findet man den Gelatinegehalt. Eine genaue Bestimmung des Gelatinegehaltes erscheint meistens überflüssig. Lufttrockene Gelatineemulsion gibt bei 100° C ungefähr 8—15% Wasser ab.

d) Prüfung auf fremde schädliche Salze. Insbesondere muß das Augenmerk darauf gerichtet sein, ob die Emulsion bei ihrer Darstellung von überschüssigen Bromsalzen oder nebenbei entstandenen Alkalinitraten befreit wurde. Zu diesem Ende wird eine größere Menge der Gallerte durch großmaschigen Kanevas gepreßt und 50 g davon mit kaltem Wasser 12—15 Stunden mazeriert. Die etwa in der Emulsion enthaltenen löslichen Salze diffundieren ins Wasser und können qualitativ (nach mehrmaligem Erneuern des Wassers auch quantitativ) bestimmt werden. Häufig läßt sich auf diese Weise ermitteln, ob die Emulsion mittels Bromkalium oder Ammonium hergestellt wurde. — Ein Fall kam mir vor, wo der Gelatineemulsion Zyankalium einverleibt wurde, um sie schleierlos zu machen; dieser Zusatz verrät sich meistens durch den Geruch.

e) Ein Zusatz von Alkohol (ungefähr 5—10%) kommt sehr häufig vor. Man wird darauf beim Behandeln der Gelatineemulsion mit Schwefelsäure aufmerksam, denn es entwickelt sich in diesem Falle ein angenehmer ätherischer Geruch. Quantitativ kann der Alkohol durch die Destillationsprobe bestimmt werden. — Als Antiseptika werden Karbolsäure und Thymol beigemengt; diese Zusätze verraten sich durch ihren Geruch, namentlich beim Digerieren mit Schwefelsäure. Salizylsäure kann nachgewiesen werden, wenn man die in warmem Wasser gelöste Gelatineemulsion mit dem zwei- bis vierfachen Volumen Alkohol fällt, das Filtrat eindampft, den Rückstand mit Aether auszieht, verdunstet und dann mit verdünnter Ferrichloridlösung reagiert. (Violettfärbung, welche durch Essigsäure nicht verschwindet, deutet auf Salizylsäure.)

f) Ueberschüssiges Silbernitrat kommt in keiner zu Aufnahmen in der Kamera bestimmten Negativemulsion vor, denn es würde beim Uebergießen mit dem Entwickler das Schwärzen der ganzen Schicht veranlassen. Wohl aber findet es sich in den zur Herstellung von Auskopierpapieren bestimmten Emulsionen. Man kann sich von der Anwesenheit des Silbernitrats durch Betupfen mit einer neutralen Kaliumchromatlösung überzeugen; bei Gegenwart von Silbernitrat entsteht ein tiefroter Fleck. Quantitativ kann das Silbernitrat dadurch bestimmt werden, daß man die Emulsion in warmem Wasser löst und mit Chlornatriumlösung (unter An-

1) Phot. Korresp. 1914, Nr. 51, S. 122.

wendung von Kaliumchromat als Indikator) titriert, oder die Emulsion mit Salpetersäure erhitzt, filtriert und im Filtrat das Silbernitrat gewichtsanalytisch bestimmt.

Zur Prüfung von Bromsilberpapier empfiehlt Verfasser[1]) folgenden Arbeitsgang:

1. Untersuchung des Rohstoffes (Papier) auf verholzte Fasern[2]). Derselbe soll holzfrei sein.

2. Herstellung von Kopien zwecks Ermittlung des eventuellen Auftretens von Flecken u. dgl. und zur Orientierung über die Verwendbarkeit der Emulsion.

3) Freies, entsprechend langes Belichten eines Blattes des zu prüfenden Papieres und darauffolgende Entwicklung bis zum Entstehen eines gleichmäßigen grauen Tones zwecks Ermittelung des Auftretens von weißen (Reduktions-)Flecken.

4. Anlaufenlassen eines Blattes am Lichte; es sollen keine Flecken entstehen — das Papier soll eine gleichmäßige Farbe annehmen.

5. Behandeln eines Blattes des fraglichen Papieres mit Fixiernatronlösung, Waschen usw., dann mit fünfprozentiger Essigsäure und schließlich mit zwei- bis dreiprozentiger Ferrozyankaliumlösung. Das Auftreten von blauen Punkten deutet auf die Gegenwart von Eisenteilchen, jenes von braunroten Punkten auf Bronzepartikel im Papier bzw. in der Barytschicht.

6. Ausfixieren, Auswaschen, Trocknen eines Blattes, dann Baden desselben in fünfprozentiger Salmiaklösung, Trocknen und Schwimmenlassen auf zehnprozentiger Silbernitratlösung. Das so sensibilisierte Papier wird nach dem Trocknen dem Licht ausgesetzt. Treten hierbei außer den eventuell bereits konstatierten Reduktionsflecken und -punkten keine anderen bzw. tritt keine größere Anzahl Flecken als bei 5. auf, so rührt die eventuelle Fleckenbildung bei 3. nicht von der Leimung des Barytstriches, sondern von der Emulsion her.

Silberjodid (Jodsilber) AgJ, Mol.-Gew. 234,8. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Jodkalium versetzt, entsteht ein gelber Niederschlag von Jodsilber. Bei Ueberschuß von Silberlösung ist die Farbe des Niederschlages dunkler als im entgegengesetzten Falle und das Jodsilber ist weit lichtempfindlicher, welcher Unterschied besonders beim nassen und trockenen Kollodiumverfahren zur Geltung kommt, wo man hauptsächlich mit Jodsilber arbeitet. Jodsilber löst sich in Jodwasserstoffsäure und kristallisiert aus dieser Lösung. Diese Kristalle färben sich nicht im Lichte, zerfallen aber schnell zu Pulver.

Wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich, ist Jodsilber in zehnprozentiger Silbernitratlösung nicht unbedeutend löslich. Beim Verdünnen solcher Lösungen mit Wasser fällt das Jodsilber heraus, indem die Verbindung desselben mit Silbernitrat „$2\,AgNO_3 \cdot AgJ$“, welche bei der Lösung entstanden ist, zerfällt. Diese Verbindung scheidet sich beim Stehen der mit Jodsilber gesättigten Silbernitratlösungen in Form farbloser Kristalle (Schmelzpunkt 191° C) aus, welche im Lichte schwarz werden[3]). Eine $3\,^1/_2$prozentige Silbernitratlösung löst fast kein Jodsilber mehr auf.

---

1) E. Valenta, Phot. Korresp. 1909, S. 29.
2) Siehe Bd. II dieses Werkes.
3) Zeitschr. f. Kristallogr., Bd. 44 (1907), S. 169.

Löslichkeit von Jodsilber in Silbernitratlösung bei 25,2 ° C[1]).

$AgNO_3$ Mol/Liter	Ag J g/Liter	Ag J Mol/Liter
0,20	0,068	0,000 289
0,30	0,091	0,000 387
0,40	0,167	0,000 711
0,50	0,299	0,001 27
0,60	0,528	0,002 24
0,70	0,850	0,003 62
1,215	3,08	0,013 1
1,63	6,26	0,026 7
2,04	10,9	0,045 8
2,54	16,1	0,067 8
3,115	22,7	0,095 5
3,75	33,2	0,141
4,055	40,0	0,170
4,69	53,2	0,227
5,9	85,0	0,362

Die Negativsilberbäder (siehe Seite 130) müssen, um zu verhindern, daß dieselben aus den zu silbernden Platten Jodsilber lösen, vor der Verwendung mit Jodsilber gesättigt werden, was am einfachsten durch Zusatz von Jodkaliumlösung [3 ccm (1 : 100) auf 120 ccm Silberbad] geschieht. Die Löslichkeit des Jodsilbers wird durch die Gegenwart von Aether, Alkohol und Salpetersäure gefördert und ist in der Wärme geringer als in der Kälte, deshalb soll man im Hochsommer das Negativsilberbad entsprechend kühlen, sonst erhält man leicht Ausscheidungen von Jodsilber auf den Platten, welche sich als „Nadelstiche“ in den Negativen erkennen lassen.

Bei Belichtung von Jodsilber läßt sich keine Jodabscheidung nachweisen, obwohl angenommen werden muß, daß Silbersubjodid entstanden ist, da Substanzen, welche Jod absorbieren, die Zersetzung beschleunigen. Das latente Bild bei Jodsilbergelatineschichten verschwindet schon nach einigen Tagen im Dunkeln[2]). Die bei der Belichtung vor sich gehende Reaktion ist umkehrbar und läßt sich durch die Gleichung: $5\,AgJ \rightleftarrows 2\,Ag_2J + AgJ_3$ zum Ausdruck bringen[3]). Jodsilbergelatineschichten geben dünne Bilder; sie vertragen alkalische Entwickler, welche Bromsilberschichten total schwärzen würden (Lüppo-Cramer[4])).

Jodsilber findet Verwendung bei Herstellung von Bromsilbergelatinetrockenplatten, deren Emulsion es klar hält, ferner bei Herstellung von sogenannten „Solar-prints“[5]), und vor allem im

1) K. Hellwig, Arch. f. wissensch. Phot. 1900, S. 195.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korresp. 1903, S. 611.
3) Eders Handb. d. Phot. 1906, I. Bd., II. Teil, 3. Aufl., S. 39.
4) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1907, S. 103.
5) Vergrößerungen in der Solar-Kamera: Zu diesem Zweck wird gutes photographisches Rohpapier mit einer Lösung von 1000 ccm Wasser, 33 g KJ, 8 g KBr überstrichen, getrocknet, mit einer aus 42 g $AgNO_3$, 63 g Essigsäure, 500 ccm Wasser bestehenden Lösung durch Streichen

nassen Kollodiumverfahren, wo es den wirksamen Hauptbestandteil der photographischen Schicht bildet (siehe Kollodiumverfahren). Bei der Belichtung erleidet es ebenso wie Brom- und Chlorsilber an den getroffenen Stellen nicht nur eine chemische Veränderung, sondern nimmt die Eigenschaft Silber festzuhalten, an, wenn solches durch Uebergießen mit einem entsprechenden Reduktionsmittel aus dem überschüssigen Silbernitrat, welches sich auf der Platte befindet, ausgeschieden wird (physikalische Entwicklung).

Als lichtempfindliche Substanz im nassen Kollodiumverfahren dient die Jodsilberkollodiumschicht mit Silbernitratüberschuß; die Zerlegung erfolgt nach den Gleichungen:

$$12\,AgJ = 6\,Ag_2J + 6\,J,$$

$$6\,J + 6\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 5\,AgJ + AgJO_3 + 6\,HNO_3$$

unter Natriumsulfitlösung bildet sich Silberjodür, Jodwasserstoff und Natriumsulfat:

$$12\,AgJ + 3\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag_2J + 6\,HJ + 3\,Na_2SO_4.$$

Das latente Bild auf einer nassen Kollodiumplatte wird durch Jodkalium zerstört. H. W. Vogel[1]):

$$12\,Ag_2J + 2\,AgJO_3 + 12\,HNO_3 + 12\,KJ = 26\,AgJ + 12\,KNO_3 + 6\,H_2O.$$

Jodsilber wirkt als Zusatz zum Chlorsilber im Tonungsprozeß schädlich, deshalb sind Negativsilberbäder zum Silbern von Positivpapieren nicht zu verwenden.

Jodsilber besitzt die Eigenschaft, sich mit gewissen sauren und mit sämtlichen basischen Farbstoffen kräftig anfärben zu lassen; darauf basierte Traube sein Verfahren der Dreifarbenphotographie, „Diachromie" genannt, bei welchem er die drei Silberteilbilder in Jodsilber überführt, dieses entsprechend anfärbt und dann das Jodsilber aus dem Bilde durch Lösungsmittel entfernt[2]).

Silberfluorid (Fluorsilber) AgF, Mol.-Gew. 126,9, entsteht, wenn Silberoxyd in Flußsäure gelöst wird, und stellt ein kristallisiertes, lichtbeständiges, wasserlösliches Salz dar. Husnik empfahl, Fluornatrium neben Bromkalium der Emulsion zuzusetzen, um kräftig arbeitende Platten für Strichreproduktionen zu erzielen, dabei scheint jedoch Fluorsilber keine Rolle zu spielen, da Fluornatrium sich mit Silbernitrat nicht umsetzt, wenn die Lösungen dieser Salze miteinander vermischt werden.

Durch Einwirkung von Halogensalzen auf kolloides Silber erhält man Lösungen von kolloiden Silberhalogensalzen. Dieselben stellen weiße bis hellgelbe Flüssigkeiten dar, welche, wenn genügend verdünnt,

---

sensibilisiert, feucht exponiert und mit einem Entwickler aus 6 g Pyrogallol, 80 g Essigsäure, 6 Tropfen konzentrierter Zitronensäurelösung und 1000 ccm Wasser, das Bild hervorgerufen. — Statt des Wassers der Jodierung empfehlen Hildebrand und Felicius $2^1/_4$ Liter entrahmte Milch mit 90 g Essigsäure zu versetzen und das Filtrat zu verwenden. Wilsons phot. Magaz. 1909, S. 188.

1) Lehrbuch d. Phot. a. a. O.

2) Das Atelier d. Phot. 1907, S. 23.

durchsichtig und schwach opalisierend erscheinen. Durch Zusatz von kleinen Mengen Mineralsäuren und Salzlösungen werden dieselben in der gewöhnlichen unlöslichen Form aus diesen Lösungen gefällt Die mit essigsaurem Natrium gefällten Silbersalze enthalten zum Teil noch kolloides Salz. Die Abscheidung der kolloiden Salze in fester, aber noch löslicher Form gelingt noch besser durch Zusatz von Gelatine und Ammoniumnitrat zur kolloiden Salzlösung. Zu diesem Zwecke wird die betreffende Lösung mit einer warmen wässerigen Gelatinelösung versetzt und durch Zusatz einer konzentrierten Lösung von Ammoniumzitrat die Gelatine samt dem kolloiden Halogensilber in Flocken niedergeschlagen, welche sich leicht mit kaltem Wasser auswaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure trocknen lassen. Man erhält so eine Mischung von kolloidem Halogensilber und Gelatine in Form gelber, bröckeliger Stücke, welche sich in warmem Wasser genau wie Gelatine lösen[1]).

Die Halogenverbindungen des Silbers zeigen folgendes chemisches Verhalten:

Konzentrierter wässeriger Jodwasserstoff führt Chlorsilber in Jodsilber über.

Chlorkaliumlösung verändert weder Bromsilber noch Jodsilber.

Bromkaliumlösung führt Chlorsilber allmählich in Bromsilber über.

Bromkaliumlösung zersetzt Jodsilber nicht.

Jodkaliumlösung führt sowohl Bromsilber, als Chlorsilber über (besonders beim Erwärmen). Chlorsilber und Bromsilber lösen sich in Aetzammoniak, besonders reichlich ersteres. Jodsilber ist fast unlöslich. Chlorsilber löst sich in kohlensaurer Ammoniaklösung; Bromsilber sehr wenig; Jodsilber nicht. Versetzt man ein Gemisch von Jod-, Brom- und Chlorkalium mit Silbernitrat, so bildet sich zuerst nur Jodsilber, dann Bromsilber und zum Schluß erst wird das Chlorid gefällt.

Jodsilber, Bromsilber und Chlorsilber lösen sich in Lösungen von Jodkalium, Bromkalium und Chlorkalium, namentlich beim Erwärmen; beim Erkalten oder Verdünnen scheiden sich dieselben wieder unlöslich aus. In letzterem Falle wird ein besonders feinkörniges Halogensilber abgeschieden. Ein derartiges Produkt kann zur Herstellung von Gelatineemulsionen dienen (D. R. P. Nr. 115072 und 116096). Beim Schmelzen von Halogensilber mit Alkalikarbonaten tritt Reduktion zu Silber ein. Desgleichen wird es beim Behandeln mit Zink und Salzsäure reduziert.

Chlorsilber setzt sich mit Ferrozyankaliumlösung zu Ferrozyansilber um, Brom- und Jodsilber werden nicht angegriffen. Auf diesem Verhalten basiert ein einfaches Verfahren zum Nachweis von Chlorsilber in Halogensilberemulsionsschichten von E. Valenta[2]). Das AgCl wird durch Betupfen mit Ferrozyankaliumlösung in Ferrozyansilber übergeführt und letzteres mit Salpetersäure zu orangefarbenem Ferrizyansilber oxydiert.

---

1) D. R. P. Nr. 103406 der Chemischen Fabrik von Heyden, Radebeul-Dresden.

2) Phot. Korresp. 1916, S. 198.

Silberchlorat (chlorsaures Silber) $AgClO_3$, Mol.-Gew. 191,4, wird erhalten, wenn man Silberoxyd mit wässeriger Chlorsäure behandelt. Farblose, in Wasser und Alkohol lösliche Kristalle. Papier, mit der wässerigen Lösung bestrichen, ist lichtempfindlich und schwärzt sich ebenso schnell wie Silbernitratpapier. Beim Vermischen von Silbernitrat mit Kaliumchloratlösung entsteht kein Silberchlorat (Wöhler). Das Silberperchlorat $AgClO_4$ verhält sich dem Chlorat ähnlich.

Silbersulfit (schwefligsaures Silber) Ag_2SO_3, Mol.-Gew. 295,8, wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Silbernitrat Schwefeldioxyd einleitet. Es bildet sich ein weißer, in Wasser schwer, in Ammoniak und überschüssiger schwefliger Säure leicht löslicher weißer Niederschlag, welcher beim Erhitzen über 100 ° C in Silber, Silbersulfat und Schwefeldioxyd zerfällt. Silbersulfit gibt mit Alkalisulfiten verschiedene Verbindungen von zum Teil sehr komplizierter Zusammensetzung (Rosenheim und Steinhauser[1]). Es ist lichtempfindlich. Eine Silbersulfitgelatineemulsion zeigt das Maximum der Empfindlichkeit bei $\lambda = 440 - 470\ \mu\mu$ und gibt mit Metol-Zitronensäureentwickler braune Bilder. Kropf[2]).

Silberthiosulfat $Ag_2S_2O_3$, Mol.-Gew. 327,8, entsteht, wenn eine Silbernitratlösung mit äquivalenten Mengen von Natriumthiosulfat versetzt wird:

$$2\,AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3 + 2\,NaNO_3$$

als weißer, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslicher Niederschlag. Bildet sich beim Fixieren von Silberbildern mit Natriumthiosulfat (siehe Seite 75).

Silbersulfat (schwefelsaures Silber) Ag_2SO_4, Mol.-Gew. 311,8. Wird beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Schwefelsäure oder mit einem löslichen Sulfat in Form eines weißen Niederschlages erhalten, welcher in Wasser schwer, leicht in Ammoniak löslich ist. 100 Teile Wasser lösen nach Eder[3]) bei 18 ° C 0,58 Teile Silbersulfat, die Löslichkeit wird sehr begünstigt durch die Gegenwart von Alkalisulfaten, insbesondere Ammoniumsulfat.

Es bildet sich zuweilen in Silberbädern bei Verwendung unreiner Chemikalien und gibt dann zu verschiedenen Störungen Veranlassung.

Silberphosphat (phosphorsaures Silber) Ag_3PO_4, Mol.-Gew. 418,7. Wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit einer solchen von Natriunphosphat zusammenbringt, entsteht ein gelber Niederschlag von Silberphosphat. Derselbe löst sich in Ammoniak und Ammoniumkarbonatlösung, ferner in Lösungen von Phosphorsäure und von gewissen organischen Säuren (Weinsäure, Zitronensäure), auch in Trichloressigsäure ist er löslich.

Silberphosphat schwärzt sich im Lichte und wurde deshalb wiederholt zur Herstellung lichtempfindlicher Papiere verwendet.

---

1) Chem. Centralbl. 1900 (II), S. 713.
2) Phot. Korresp. 1919, S. 36.
3) Phot. Korresp., Bd. 13, S. 149.

Als lichtempfindliche Substanz für Kopierpapiere gab es zuerst Fyfe im Jahre 1839 an[1]), ferner Hartwich in seinem „Manual of Photogr. Chemistry."

J. Meyer in Brooklyn[2]) fand, daß Silberphosphat, in Zitronen- oder Weinsäure in gewissem Verhältnis gelöst, eine gallertartige Masse gibt, welche auf Papier, Seide, Holz, Stoff usw. gestrichen, ohne Goldbäder hübsche braune Kopien liefert. Dieselben werden in schwachem Fixiernatron, dem man etwas Natriumbichromat zusetzt, fixiert. Silberphosphatgelatineemulsionspapiere mit einem Gehalte an Silberwolframat, welche nach kurzem Ankopieren und Entwickeln der damit präparierten Papiere mit sauren Entwicklern kräftige Bilder geben, wurden dem W. E. Wilson patentiert[3]). Die Empfindlichkeit von Silberphosphatemulsionen erstreckt sich von $\lambda = 400 - 750\ \mu\mu$. (Kropf, a. a. O.)

Im Silberbad bewirkt seine Anwesenheit nach Wilde Erhöhung der Empfindlichkeit der damit gesilberten Papiere, und es geben solche Papiere zartere weiche Mitteltöne.

Durch Einführung von Silberphosphat an Stelle von Silberchlorid in den Kollodiumemulsionsprozeß gelangt man zu Kopierpapieren, welche einen sehr großen Umfang der Gradation aufweisen, sehr lichtempfindlich sind und gestatten, das ankopierte Bild physikalisch zu entwickeln, wobei kräftige Bilder erhalten werden (E. Valenta[4])).

Zur Herstellung einer derartigen Silberphosphatemulsion werden in einer Flasche 1500 ccm vierprozentiges Kollodium mit 250—300 ccm Aether versetzt und zu dieser Lösung 20—25 g Phosphorsäurelösung vom spezifischen Gewicht = 1,265 bei 15° C (entsprechend einem Gehalt von 40% H_3PO_4) hinzugefügt, worauf man noch 50—60 g Zitronensäure in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst zugibt. Dann werden 70—75 g Silbernitrat in 75—80 ccm Wasser gelöst und zu dieser Lösung 150 ccm Alkohol gegeben. Die so erhaltene Silberlösung wird in der Dunkelkammer bei gelbem Licht in kleinen Portionen zum Kollodium gesetzt und dazwischen die Flasche kräftig geschüttelt.

Silberpyrophosphat $Ag_4P_2O_7$, Mol.-Gew. 605,6, wird durch Fällung einer Silbernitratlösung mit Kalium- oder Natriumpyrophosphat als weißer Niederschlag erhalten (Unterschied vom gelben Orthophosphat). Das Silberpyrophosphat ist lichtempfindlich und nach Carey-Lea[5]) der chemischen Entwicklung zugänglich.

Silberarsenit Ag_2AsO_3, Mol.-Gew. 338,8, bildet sich als gelber Niederschlag, wenn Silbernitratlösung durch Natriumarsenitlösung gefällt wird, während mit Lösungen von arsensauren Salzen rotbraunes Silberarsenat erhalten wird. Beide Salze sind lichtempfindlich, doch ist diese Empfindlichkeit eine sehr geringe. Das Silberarsenat ist der chemischen Entwicklung zugänglich (Carey-Lea, a. a. O.).

Silbersulfid (Schwefelsilber) Ag_2S, Mol.-Gew. 247,8, wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Silber oder durch Fällung von Silbernitratlösung mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien. Schwarzes Pulver, unlöslich in Wasser und

1) Hunt, Researches of Light 1854.
2) Brit. Journ. of Photogr. 1899, S. 714, 721, und 1900, S. 122, 134.
3) Brit. Journ. Photogr. 1910, S. 122.
4) Phot. Korresp. 1900, S. 317.
5) Phot. Korresp. 1877, S. 206.

in Ammoniak, schwer löslich in heißer Salpetersäure, in Zyankaliumlösung, ferner in einer Lösung von Zitronensäure und Salpeter (Bolton). Es existieren zahlreiche Doppelverbindungen mit anderen Sulfiden. Das Schwefelsilber ist gegen den Einfluß von Licht und Luft sehr beständig.

Es bildet einen Bestandteil der mit Schwefelnatrium getonten Halogensilberentwicklungsbilder, doch gelingt die Umwandlung des Silberbildes bei solchen aus grobkörnigem Silber bestehenden Bildern nicht direkt, sondern muß durch Umwandlung des betreffenden Silberbildes in unlösliches Silbersalz, das sodann mit Schwefelnatriumlösung behandelt wird, bewerkstelligt werden. Solche Bilder sind, da sie aus dem normalen Silbersulfid bestehen, beständig. Dagegen sind Tonungen mit Schwefelnatrium oder -ammonium, welche mit Chlorsilberauskopierbildern durchgeführt werden, nicht haltbar, da in diesem Falle andere schwefelreichere Schwefelsilberverbindungen von geringer Haltbarkeit entstehen.

Silberdisulfid Ag_2S_2 entsteht, wenn man eine Lösung von $AgNO_3$ in Benzonitril mit einer solchen von Schwefel in CS_2 versetzt. Rotbraunes, unlösliches, an feuchter Luft unbeständiges Pulver, welches von verdünnter Salzsäure unter H_2S-Abscheidung zersetzt wird.

Silberazid AgN_3, Mol.-Gew. 149,9. Farblose, mikroskopische Kristalle, durch Umsetzung von Silbernitrat mit Natriumazid erhalten, ist in seinen photographischen Eigenschaften dem Chlorsilber sehr ähnlich, aber lichtbeständiger und explosiv. Es läßt sich trotzdem gefahrlos zu Auskopier- und Entwicklungsgelatineemulsionen verarbeiten. Erstere gestatten die Verwendung von getrennten Gold- und Platintonbädern nicht, sondern die Bilder müssen im Tonfixierbad getont werden (Bekk[1]).

Das Sammeln und Aufarbeiten silberhaltiger Rückstände in der Photographie.

In den Arbeitsräumen der Reproduktionsanstalten, sowie in denjenigen der Photographen lohnt es sich bei nur halbwegs größerem Betrieb, die verschiedenen Rückstände zu sammeln und zu verarbeiten. Wenn man bedenkt, daß die Menge des in diesen Rückständen enthaltenen Silbers gegenüber dem in den Bildern zurückgebliebenen Metall eine recht respektable ist (im Bromsilbergelatineverfahren und im nassen Kollodiumverfahren etwa 80 %, im Positivprozeß sogar über 95 %), so wird es jedem vorteilhaft erscheinen, die Wiedergewinnung nicht zu unterlassen, wenn man auf einfache Weise imstande ist, diese Rückstände zu sammeln und dieselben wenigstens in eine Form zu bringen, in welcher sie jede Scheideanstalt gern übernimmt und das darin enthaltene Silber nach Abzug der Verarbeitungskosten usw. in Form von Silbernitrat returniert. Um dies zu erreichen, ist in erster Linie beim Sammeln der Rückstände rationell vorzugehen, und sind dieselben nicht alle in einen

1) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., 14. Bd. (1914), S. 105.

Topf zu werfen, da ihr Wert ein sehr verschiedener ist und die Wiedergewinnung sich in einem Falle lohnt, im anderen aber nicht mehr rentabel sein kann.

Beim Trockenplattenverfahren findet sich fast das ganze Silber, welches nicht zur Bildbildung verwendet wurde, im Fixierbad wieder, beim nassen Verfahren verteilt sich dasselbe auf das Fixierbad, welches etwa 30 % aufnimmt, und auf die Waschwässer beim Entwickeln, die 50 % aufnehmen, während beim Positivprozeß über 60 % in die Waschwässer übergehen und etwa 30 % im Fixierbad bleiben.

Beim nassen Kollodiumverfahren sind verhältnismäßig ziemlich bedeutende Mengen reinen Silbernitrats in dem als Filter für Silberbäder, Wisch- und Abtropfpapiere verwendeten ungeleimten Papiere vorhanden. Die Wiedergewinnung ist in diesem Falle sehr leicht. Man laugt diese Papiere mit heißem Wasser gut aus, fällt das ausgelaugte Silbersalz mit Salzsäure als Chlorsilber oder verbrennt diese Papiere in einem eisernen gut ziehenden Ofen und schmilzt das Chlorsilber bzw. die Asche mit gleichen Teilen wasserfreiem Natriumkarbonat.

Unter dem Entwicklungstrog beim nassen Kollodiumverfahren bringt man ein Faß an, in welches man die Waschwässer laufen läßt. Von Zeit zu Zeit wird vor Beginn der Arbeit, nachdem sich über Nacht der Silberschlamm gesetzt hat, die überstehende klare Flüssigkeit abgelassen und, wenn sich genügend Schlamm gesammelt hat, dieser in einem Glas- oder Tongefäße gesammelt, mit Salzsäure versetzt (um das Eisen zu lösen), ausgewaschen, getrocknet und dann mit gleichen Teilen eines Gemenges von Pottasche und Salpeter (5 : 1) geschmolzen.

Die beim Bromsilbergelatineverfahren resultierenden gebrauchten Fixierbäder, sowie jene im nassen Verfahren und die Fixierbäder im positiven Kopierprozeß werden gesammelt und es kann aus demselben das Silber auf verschiedene Art gewonnen werden.

Fällung als Schwefelsilber: Man setzt zu den gesammelten Fixierbädern vorsichtig so lange Schwefelkaliumlösung, bis auf einen weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, gießt dann nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit ab und wäscht mit Wasser durch Dekantieren nochmals aus. Ein größerer Ueberschuß von Schwefelkalium ist zu vermeiden, da sonst Silber in Lösung gehen würde. Das Schwefelsilber wird nach Belitzky[1]) an der Luft soweit trocknen gelassen, daß es einen steifen Brei bildet, man rührt dann 30 % gepulverten Salpeter hinein, trocknet vollkommen und erhitzt in einem eisernen Schmelzlöffel, wobei die Reduktion des Schwefelsilbers zu metallischem Silber unter Erglühen vor sich geht. Die Masse wird dann ausgelaugt, wobei das Silber in Pulverform zurückbleibt.

Sehr vorteilhaft ist die von Stiebel[2]) empfohlene Methode der Reduktion mittels Zinkstaubes, wonach die gesammelten

1) Deutsche Photographen-Zeitung 1893, S. 23.

2) Phot. Korresp. 1893, S. 39 u. 547; ferner Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 17.

Fixierbäder mit Zinkstaub (5 g pro Liter Fixierbad) versetzt werden und der aus Zinkpulver und Silber bestehende Schlamm gesammelt wird. Magnesium und Aluminiumpulver eignen sich nach A. Lainer[1]) gleichfalls zur Fällung des Silbers aus alten Fixierbädern. Der Genannte empfiehlt, um sicher zu sein, daß alles Silber gefällt wurde, die überstehende klare Flüssigkeit mit Schwefelammonium zu prüfen (bei Gegenwart von Silber entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelsilber).

Die Rückstände beim Positivverfahren bestehen aus den Fixierbädern und den Waschwässern. Die Aufarbeitung der ersteren wurde bereits besprochen. Die beim Wässern der Kopien vor dem Tonen erhaltenen Waschwässer enthalten nicht nur bei gesilberten Papieren, sondern auch bei Emulsionskopierpapieren das meiste Silber, und es empfiehlt sich daher, das Waschen der Bilder vor dem Tonen nicht in fließendem Wasser vorzunehmen, die ersten Wässer zu sammeln und mit Salzsäure das Silber zu fällen (siehe oben).

Die Papierabfälle, welche beim Zerschneiden des gesilberten Papieres und beim Zerschneiden der Kopien vor dem Tonen abfallen, enthalten ziemlich viel Silber. Diese Abfälle, sowie die getonten und fixierten derartigen Kopien, welche aus irgendeinem Grunde unbrauchbar geworden sind, werden in einem gut gereinigten Ofen eingeäschert, die Asche wird entweder ausgeschmolzen (siehe S. 160) oder mit kochender Salpetersäure behandelt und mit Wasser nachgewaschen; aus der erhaltenen Lösung wird das Silber als Chlorsilber mit Salzsäure gefällt.

Was die Verarbeitung von unbrauchbaren Bromsilbergelatineemulsionen anbelangt, so ist dieselbe am einfachsten nach dem von Eder[2]) angegebenen Verfahren durchzuführen: 100 Teile der Emulsion werden mit der gleichen Menge zehnprozentiger Schwefelsäure 10—20 Minuten gekocht; dann wird die Lösung entsprechend verdünnt, worauf sich das Bromsilber körnig zu Boden setzt. Man dekantiert, wäscht aus und schmilzt das getrocknete Bromsilber mit einem geeigneten Flußmittel (Borax, Pottasche, Salpeter, Soda). Abney kocht die Emulsion mit Aetznatron, dabei erhält man unreines metallisches Silber. Hertzka siedet die Emulsion längere Zeit mit Sodalösung, wobei sich das gesamte Silber zu Boden schlägt und von der überstehenden Flüssigkeit leicht getrennt werden kann, worauf man den Niederschlag wäscht, trocknet und mit Soda niederschmilzt. Verdorbene Kollodiumemulsionen fällt man mit Wasser, trocknet den Niederschlag und äschert im Tiegel ein, worauf der Rückstand mit Soda geschmolzen wird. Die Schlacke der Silberschmelze mit Soda enthält nach Gaedicke[3]) zuweilen bis 10 % Bromsilber gelöst, welches man durch Uebergießen mit Wasser und längeres Digerieren gewinnen kann.

1) Phot. Korresp. 1894, S. 10.
2) Handb. d. Phot., III. Bd., S. 331.
3) Phot. Wochenbl. 1895, S. 7.

Quecksilber.

Symb. = Hg. Atomgewicht 200,6.

Findet sich in gediegenem Zustande, häufiger jedoch mit Schwefel verbunden als Zinnober, aus welchem Erze das meiste Quecksilber gewonnen wird, indem man es entweder einem Röstprozeß unterzieht, wobei der Schwefel verbrennt, oder mit gewissen Zusätzen, welche den Schwefel binden, wie Kalk, Eisenhammerschlag u. a. glüht. Das verflüchtigte Metall wird in Kammern oder rohrförmigen Kondensatoren verdichtet und (nach dem Reinigen) in eisernen Flaschen in den Handel gebracht.

Quecksilber ist silberweiß, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bei -40^0 C erstarrt es und hat bei 0^0 C das spezifische Gewicht 13,596. Es siedet bei 366^0 C, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch nur in sehr geringen Mengen. Quecksilber verbindet sich direkt mit Cl, Br und J, von Salzsäure wird es nicht angegriffen, mit Schwefelsäure bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd Quecksilbersulfat; Salpetersäure und Königswasser lösen es leicht auf. Mit den meisten Metallen bildet es Legierungen (Amalgame) und findet daher Anwendung zur Extraktion von Silber und Gold aus ihren Erzen, außerdem wird Quecksilber zu chemischen und physikalischen Zwecken, Goldamalgam zur Feuervergoldung, Zinnamalgam zum Belegen der Glasspiegel usw. gebraucht. Alle löslichen Quecksilbersalze sind giftig. Das Quecksilber bildet analog dem Kupfer zwei Reihen Verbindungen, Merkuro- und Merkurisalze. Es läßt sich in diesen Verbindungen durch folgende Reaktionen nachweisen:

Schwefelwasserstoff gibt einen schwarzen, in Salpetersäure schwer löslichen Niederschlag von Schwefelquecksilber, der abfiltriert, getrocknet und im Glasrohr mit Eisenfeilspänen erhitzt Quecksilberdämpfe abgibt, welche sich an den kälteren Teilen des Rohres als metallischer Spiegel niederschlagen. Die Lösung eines Quecksilbersalzes erteilt einem blanken Kupferstreifen eine graue Farbe (feinverteiltes Quecksilber) — beim Reiben wird derselbe glänzend weiß. Merkuriverbindungen geben mit Kalilauge einen gelben, Merkurosalze einen schwarzen Niederschlag, die letzteren werden durch Salzsäure aus ihren Lösungen gefällt, die ersteren geben mit Kaliumjodid einen roten, im Ueberschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Das Quecksilber ist bezüglich seines photochemischen Verhaltens in mancher Beziehung dem Silber ähnlich. Es kann in einigen photographischen Prozessen das Silber vertreten. Quecksilber wurde in der Daguerreotypie zur Hervorrufung des unsichtbaren Lichtbildes auf der mit einer äußerst dünnen Brom- bzw. Jodsilberschicht versehenen Silberplatte verwendet, indem man die in der Kamera belichteten Platten Quecksilberdämpfen aussetzte, welche sich an den vom Licht getroffenen Stellen kondensierten. Das Halogensilber wurde dann mit einem Fixiermittel entfernt und das Bild vergoldet.

Das unsichtbare Silberbild im nassen Kollodiumverfahren vermag nach Carey-Lea ebensogut durch Quecksilber, wie durch Silber, welches durch den Entwickler reduziert wird, sichtbar gemacht zu werden, wenn man die belichtete Jodsilberplatte mit Merkurosalzlösung bedeckt und dann wie gewöhnlich entwickelt.

Eine wichtige Rolle spielt das Quecksilber als physikalisches Hilfsmittel bei der Lippmannschen Methode der Photographie in natürlichen Farben (siehe auch Seite 144), bei welcher man sich der spiegelnden Oberfläche des mit der Schicht der Platten in optischem Kontakt befindlichen Quecksilbers bedient, um „stehende Lichtwellen" in der empfindlichen Schicht zu erzeugen, welche die Bildung von Silberlamellen, deren Entfernung voneinander der halben Wellenlänge desjenigen Lichtstrahles entspricht, der sie hervorgebracht, bei der Entwicklung zur Folge haben. Eine derartige fixierte und gewaschene Platte gibt nach dem Trocknen das Farbenbild, welches auf sie eingewirkt hat, farbig wieder.

Eine nicht unbedeutende Rolle als Lichtquelle spielen heute die Quecksilberdampflampen in der Photographie, sowie im Laboratorium des Photochemikers. Dieselben bestehen aus einem luftleeren Glas- (oder Quarzglas-)gefäß, welches Quecksilber enthält, dessen Dampf durch den elektrischen Strom zum Leuchten gebracht wird.

Der leuchtende Quecksilberdampf hat einen fahlen, blaugrünen Ton, der durch das Fehlen der roten Strahlen hervorgerufen wird. Die photographische Wirkung dieses Lichtes ist aber ganz hervorragend.

Die Cooper-Hewittsche Lampe ist eine mit Zuleitungsdrähten versehene Glasröhre, die etwas Quecksilber enthält und evakuiert ist. Schaltet man den Strom ein und neigt die Rohre, so wird derselbe geschlossen und sofort unterbrochen. Durch den entstehenden Funken wird der Quecksilberdampf ionisiert und die Lampe brennt. Die Quecksilberlampen der „Cooper Hewitt Electric Company" in New York sind 50 cm bis 1 m lang. Ordnet man mehrere nebeneinander an, so kann man ganz gute Porträtaufnahmen machen und Zelloidinkopien herstellen, jedoch soll man beim Kopieren die Kopierrahmen möglichst nahe an die Lichtquelle bringen.

Heraeus in Hanau stellt Quecksilberbogenlampen von großer Aktinität aus geschmolzenem Quarz her. Diese Lampen senden ein Licht aus, das reich an ultravioletten Strahlen ist, und arbeiten dabei sehr ökonomisch. Ueber die spektrale Verteilung der Energie dieser Lampe stellte Ladenburg Versuche an.

Merkuro-(Quecksilberoxydul-)Verbindungen.

Die Merkurosalze sind alle mehr oder weniger lichtempfindlich; unter der Einwirkung des Lichtes bilden sie im allgemeinen basische und Subsalze. Mit Ausnahme des Nitrats sind sie alle in Wasser unlöslich oder nur wenig löslich. Man kann sie deshalb leicht durch Wechselzersetzung zwischen dem Merkuronitrat und einem entsprechenden wasserlöslichen Salze jener Säure, deren Merkurosalz man wünscht, herstellen. Am lichtempfindlichsten sind die organischen Merkurosalze (siehe diese).

Merkurooxyd (Quecksilberoxydul) Hg_2O, Mol.-Gew. 417,2, wird als schwarzbraunes Pulver erhalten, wenn man eine

alkoholische Lösung von Merkuronitrat mit alkoholischer Kalilauge fällt. Es zerfällt, dem Licht ausgesetzt oder auf 100 ° C erwärmt, in Quecksilber und Quecksilberoxyd [1]). Im roten Licht wird es unter Sauerstoffaufnahme rot, im violetten wird diese Färbung wieder zerstört (Davy). Dieser Prozeß geht auch im Vakuum vor sich und ist deshalb wahrscheinlich auf eine Umsetzung in Quecksilberoxyd und Quecksilber zurückzuführen (Becquerel).

Merkuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul) $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 561,2, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in kalter verdünnter Salpetersäure, wenn Quecksilber im Ueberschuß vorhanden ist. Farblose monokline Kristalle, welche sich in etwas Salpetersäure enthaltendem Wasser ohne Zersetzung lösen, während reines Wasser es unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes Hg_2OHNO_3 löst. Die Lösung des Salzes oxydiert allmählich beim Stehen an der Luft, die Gegenwart von metallischem Quecksilber hindert diese Zersetzung, indem das entstandene Merkurinitrat mit demselben wieder Merkuronitrat bildet. Merkuronitrat gibt mit verschiedenen Nitraten (Blei-, Barium-, Strontiumnitrat) kristallisierte Doppelsalze, von denen das Merkuro-Strontiumnitrat, welches beim Vermischen konzentrierter Lösungen von $Hg_2(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$ als weißes Kristallpulver entsteht, sich durch ziemliche Lichtempfindlichkeit auszeichnet. Es färbt sich im Lichte gelb.

In wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt erfährt das Merkuronitrat keine Veränderung, wohl aber in fester Form in Verbindung mit einer organischen Substanz, z. B. Papier.

Namias [2]) stellt ein lichtempfindliches Papier, aus mit Arow-root-Lösung (einprozentig) präpariertem Rohpapier her, welches er auf zehnprozentiger, mit Salpetersäure angesäuerter Merkuronitratlösung schwimmen läßt. Man belichtet unter einem Negativ und entwickelt mit einer Lösung von Ferrosulfat (30 g), Weinsäure (30 g) in Wasser (1000 g). Als Fixierbad dient eine Lösung von Ammoniumchlorid (1 : 10). Die Kopien lassen sich im Platintonbad tonen.

Ein Zusatz von Quecksilbernitrat zur Präparationslösung für Kallitypiepapiere bewirkt das Entstehen schwarzer Töne (Hammond [3])).

Durch Zusatz von Stickstoffwasserstoffsäure zu einer Merkuronitratlösung erhält man in Wasser unlösliche nadelförmige Kristalle von Merkuroazid (HgN_3), welche sich im Lichte gelb färben.

Edwards [4]) empfiehlt eine fünfprozentige, mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von Merkuronitrat zum Klären und Abschwächen von Negativen.

Merkurokarbonat (kohlensaures Quecksilberoxydul) Hg_2CO_3, Mol.-Gew. 461,2. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung von Merkuronitrat in eine solche von Alkalibikarbonat

1) Schrötter, Chemie 1849 (II), S. 297.
2) Phot. Korresp. 1895, S. 341.
3) Phot. Rundschau 1912, S. 254.
4) Chem.-Zeitung, Rep., 1912, S. 79.

geträufelt und der Niederschlag mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

Hellgelbes Pulver ist lichtempfindlich und zerfällt beim Erwärmen auf 130° C leicht in Quecksilberoxyd, Quecksilber und Kohlendioxyd.

Merkurochlorid (Quecksilberchlorür, Kalomel) Hg_2Cl_2, Mol.-Gew. 472,2, wird dargestellt, indem man 4 Teile Merkurichlorid mit 3 Teilen Quecksilber zusammenreibt und das Gemenge sublimiert. Man erhält es in Form weißer, strahlig kristallinischer Massen, welche gepulvert und mit Wasser gewaschen werden, um sie vom anhängenden Merkurichlorid zu befreien. Es entsteht ferner, wenn man zur Lösung eines Merkurosalzes Salzsäure fügt. Merkurochlorid ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Im Licht wird es geschwärzt, indem sich Quecksilber ausscheidet. Von ätzenden Alkalien und Erdalkalien in wässeriger Lösung wird es unter Bildung von Merkurooxyd geschwärzt.

Ammoniak schwärzt es, indem Merkurochloramid (Merkuroammoniumchlorid) entsteht:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl.$$

Diese Reaktion spielt bei der Verstärkung mit Quecksilbersublimat (Schwärzen des Bildes mit Ammoniak), ferner bei den sogenannten Rauchbildern (mit Sublimatlösung gebleichte Kopien auf Salzpapier, welche beim Anrauchen mit Tabakrauch infolge von dessen Gehalt an Ammoniak sichtbar werden) eine Rolle.

Natriumsulfit führt das Merkurochlorid in metallisch feinverteiltes und deshalb graues Quecksilber über:

$$Hg_2Cl_2 + Na_2SO_3 + H_2O = 2Hg + Na_2SO_4 + 2HCl.$$

Kaliumsilberzyanid setzt sich mit Merkurochlorid nach der Gleichung um:

$$Hg_2Cl_2 + 2AgK(CN)_2 = Ag_2 + 2Hg(CN)_2 + 2KCl.$$

Auch diese Reaktionen werden beim Verstärkungsprozeß mit Quecksilbersalzen zum Schwärzen des gebleichten Silberbildes verwendet (siehe Seite 167); ebenso kann eine Fixiernatronchlorgoldlösung zu diesem Zwecke dienen[1]).

Merkurobromid (Quecksilberbromür) Hg_2Br_2, Mol.-Gew. 561, gleicht dem Merkurochlorid; es wird aus Merkurosalzlösungen durch Bromkalium gefällt und ist ein weißes, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliches Pulver.

Merkurojodid (Quecksilberjodür) Hg_2J_2, Mol.-Gew. 655, erhält man durch Fällen einer Merkuronitratlösung mit Jodkalium als grünliches, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches sich im Lichte rasch schwärzt, indem nach der Gleichung:

$$3Hg_2J_2 = Hg_4J_6 + 2Hg$$

Quecksilber und Quecksilberjodürjodid entstehen (Eder[2]). Auf dieser Reaktion beruht das Entstehen eines Bildes auf mit Merkurojodid präpariertem Gelatinepapier unter einem Negativ im Sonnen-

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 566.
2) Ber. d. kais. Akad. d. Wiss. Wien. 1880 [2], S. 636.

licht. Durch Eintauchen von mit Jodkollodium überzogenen Platten in ein Merkuronitratbad werden dieselben lichtempfindlich, das latente Bild läßt sich mit Pyrogallol und Silbernitratlösung entwickeln (Schnauß[1]).

Merkurosulfat (schwefelsaures Quecksilberoxydul) Hg_2SO_4, Mol.-Gew. 497,2. Wenn Merkuronitrat mit Natriumsulfat zusammengerieben und die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt wird, erhält man das Sulfat als weißen, in Wasser schwer (1 : 500) löslichen Niederschlag, welcher leicht von verdünnter Salpetersäure und von Schwefelsäure von bestimmter Konzentration gelöst wird.

Merkurosulfid (Quecksilbersulfür) Hg_2S, Mol.-Gew. 433,2, wird erhalten, wenn man Merkuronitratlösung mit Kaliumsulfhydrat versetzt, während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Merkuronitratlösung Merkurisulfid HgS gebildet wird. Merkurosulfid ist ein schwarzes Pulver, das beim Erwärmen in Merkurisulfid und Hg zerfällt.

Merkuri-(Quecksilberoxyd-)Verbindungen.

Merkurioxyd (Quecksilberoxyd) HgO, Mol.-Gew. 216,6, erhält man durch vorsichtiges Erhitzen des Nitrats oder längeres Erhitzen des metallischen Quecksilbers auf etwas über 300° C als kristallinisches rotes Pulver; durch Fällung von Quecksilberchlorid mit heißer Natronlauge wird es als gelbes Pulver erhalten. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, zerfällt beim Erhitzen unter Dunkelfärbung in Quecksilber und Sauerstoff und zersetzt sich am Lichte unter Sauerstoffabscheidung. Mit Ammoniak vereinigt es sich direkt unter Bildung der explosiven Verbindung: $2HgO \cdot NH_3$.

Merkurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) $Hg(NO_3)_2$, Mol.-Gew. 324,6, wird durch Auflösen von Quecksilber in heißer überschüssiger Salpetersäure erhalten. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein basisches Salz

$$Hg(NO_3)_2 \cdot 2HgO + H_2O$$

aus, welches beim Kochen mit Wasser reines Quecksilberoxyd liefert.

Verdünnte Lösungen von Merkurinitrat lösen das Silberbild eines Kollodiumnegativs auf, ohne das Jodsilber anzugreifen. Die konzentrierte Lösung löst Brom- und Jodsilber. Merkurinitrat auf Papier schwärzt sich im Lichte (Hunt) und färbt die menschliche Haut blutrot.

Merkurikarbonate $4HgO \cdot CO_3$ und $3HgO \cdot CO_3$. Erstere Verbindung wird durch Eintropfen von Merkurinitratlösung in eine Lösung von Alkalikarbonat, letzteres durch Eintropfen einer Merkurisalzlösung in eine Lösung von Alkalibikarbonat erhalten. Das erstere Salz ist mehr ockerfarbig, das letztere dunkelbraun gefärbt. Beide Salze werden von Aetzalkalien unter Abscheidung von Quecksilberoxyd angegriffen.

Merkurichlorid (Quecksilberchlorid, Sublimat, Aetzsublimat) $HgCl_2$, Mol.-Gew. 271,6, bildet sich, wenn man Queck-

1) Phot. Arch. 1875, S. 13.

silber in Königswasser, oder Quecksilberoxyd in Salzsäure löst, ferner wenn man ein Gemenge von Kochsalz und Merkurisulfat der Sublimation unterwirft und wenn Quecksilber im Chlorstrom erhitzt wird. Im großen stellt man es durch Erhitzen eines Gemenges von Merkurisulfat mit Kochsalz dar. Das Merkurichlorid sublimiert dabei und die so erhaltenen prismatischen Kristalle vereinigen sich beim Erwärmen zu einer durchscheinenden kristallinischen Masse. Das Merkurichlorid löst sich in Wasser (1 Teil benötigt bei 0 ° C 17,4 Teile, bei 20 ° C 13,5 Teile, bei 100 ° C 1,85 Teile Wasser zur Lösung) leichter in Alkohol (1 : 3) und Aether (1 : 4). Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Gegenwart von Chlorammonium erhöht. Die wässerige Lösung zeigt schwachsaure Reaktion, und es läßt sich derselben durch Schütteln mit Aether das Merkurichlorid zum Teil entziehen. Merkurichlorid schmilzt bei 265 ° C und siedet bei 293 ° C. Das trockene Pulver ist lichtbeständig; die Lösung zersetzt sich im Lichte in Merkurochlorid, Chlorwasserstoff und Sauerstoff:

$$4\,HgCl_2 + 2\,H_2O = 2\,Hg_2Cl_2 + 4\,HCl + 2\,O.$$

Diese Zersetzung wird durch die Gegenwart von Chlorammonium, Salzsäure und Terpentinöl verzögert. Alkoholische Lösungen zersetzen sich rascher; überhaupt beschleunigt die Gegenwart von vielen organischen Substanzen, wie Oxalsäure, Zitronensäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Rohrzucker, Tannin[1]) die Zersetzung der Lösungen im Licht.

Gemische von Merkurichlorid und Oxalsäure oder besser Ammoniumoxalat (Eder a. a. O.) werden zu photometrischen Zwecken verwendet. Ammoniak fällt aus der Lösung von Merkurichlorid weißes unlösliches Merkurichloramid (Merkuriammoniumchlorid, weißes Präzipitat) NH_2HgCl.

Das Merkurichlorid findet mehrfach Verwendung zu photographischen Zwecken. Mit feinverteiltem Silber setzt es sich in der Weise um, daß nach der Gleichung:

$$2\,Ag + 2\,HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + 2\,AgCl$$

Merkurochlorid und Silberchlorid entstehen, oder nach Chapman Jones ein Doppelchlorid $HgAgCl_2$ gebildet wird. Man benutzt diese Reaktion zum Verstärken von Silbernegativen sowie zur Herstellung von sogenannten Rauchbildern (siehe Seite 165).

Zum ersteren Zweck existieren zahlreiche Vorschriften. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen wird die fixierte Platte zuerst in Wasser gut gewaschen, dann in eine Lösung von 2 Teilen Quecksilberchlorid und 2 Teilen Bromkalium in 100 Teilen Wasser gelegt, bis die gewünschte Kraft erzielt ist; das Maximum ist erreicht, sobald das Bild ganz weiß geworden ist; man wäscht dann ab und behandelt mit einer Lösung von 10 Teilen neutralem schwefligsauren Natrium in 100 Teilen Wasser, wodurch die Farbe grauschwarz wird. Nach Chapman Jones[2]) geht dieser Prozeß nach der Gleichung:

1) Siehe J. M. Eder, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. 1880 [2], S. 636.

2) Journ. Soc. Chem. Ind., 30. Dezember 1893. Ueber die Vorgänge beim Schwärzen des gebleichten Silberbildes siehe ferner E. Valenta, Phot. Korresp. 1902, S. 513.

$$4\,AgHgCl_2 + 7\,Na_2SO_3 + x\,Na_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3 + x\,Na_2(SO_3)_2 + 3\,HgNa_2(SO_3)_2 + 8\,NaCl$$

vor sich. Diese Methode ist sehr zu empfehlen, weil die so verstärkten Platten beständig im Licht sind und gut kopieren.

Intensiver wird die Verstärkung, wenn man die mittels des Quecksilberbades gebleichte Platte sehr gut wäscht und dann mit verdünntem Ammoniak (1 : 20) schwärzt, wobei ein Produkt entsteht, das nach Chapman Jones der Formel $NH_2AgHgCl$ und $NHAgHg_2Cl$ entspricht. Diese Art der Verstärkung ist jedoch nicht so beständig und neigt leichter zur Fleckenbildung als die vorige.

J. Vansant[1]) empfiehlt, um ein Auflösen des Chlorsilbers in Ammoniak bei Verwendung dieses Reagens zum Schwärzen des verstärkten Bildes zu vermeiden, das gebleichte Bild mit folgendem Gallussäureentwickler hervorzurufen bzw. zu reduzieren: Wasser 19,20 Teile, Gallussäure $^1/_8$ Teil, Aetzkali 2 Teile. Das gut gewaschene, völlig vom Fixiernatron befreite Negativ wird so lange in der frisch angesetzten Lösung unter Bewegen gebadet, bis völlige Schwärzung erreicht ist.

Für das nasse Kollodiumverfahren wird die Quecksilberchloridverstärkung mittels einer zweiprozentigen, mit etwas Salzsäure angesäuerten Merkurichloridlösung und nachherige Umwandlung des lichten Merkurochloridbildes in das dunklere Merkurojodid mittels Jodkaliumlösung, sowie die Verstärkung mit Merkurichlorid und Bromkalium (20 g $HgCl_2$, 20 g KBr und 1000 ccm Wasser, in dieser Lösung werden die Negative gebleicht) und nachherige Schwärzung mit Zyansilberzyankalium (Zyankalium 10 g, Silbernitrat 10 g und Wasser 1000 ccm) (Umsetzungsgleichung siehe Seite 165) häufig angewendet.

Für Negative in Strichmanier findet der Sublimat-Jodkaliumverstärker Verwendung. Man löst 1 Teil Quecksilberchlorid in 30 Teilen Wasser (eventuell unter Erwärmen), filtriert und fügt von einer Lösung von 3 Teilen Jodkalium in wenig Wasser so lange hinzu, bis der anfangs entstandene rote Niederschlag von Jodquecksilber sich wieder auflöst. Hierzu ist fast die ganze angegebene Menge des Jodkaliums erforderlich. Hierauf wird filtriert. Diesen konzentrierten Verstärker verdünnt man für geringe Verstärkung mit der zehnfachen Menge Wasser und übergießt damit das Negativ. Für bedeutende Verstärkung verdünnt man bloß mit der dreifachen Menge Wasser oder weniger. Mit dieser Verstärkung allein werden die Negative häufig genug kräftig. Will man noch mehr Kraft erzielen, so übergießt man die mit Quecksilber verstärkte und gewaschene Platte mit verdünntem Ammoniak (1 : 6); um besondere Kraft zu erzielen, schwärzt man mit Schwefelammonium (1 : 5). Die mit Schwefelammonium geschwärzten Negative werden mit verdünnter Salzsäure (einprozentig) behandelt zur Zerstörung des etwa auftretenden (von Spuren Schwefeleisen herrührenden) Grünschleiers.

Eine aus Quecksilberchlorid, Kaliumferrizyanid und Bromkalium bestehende Lösung dient zum Bleichen von Bromsilberdrucken, welche mit Schwefelnatrium getont werden sollen (Bennets Bleichflüssigkeit[2])). Das Merkurichlorid dient ferner zum Bleichen der Bromsilbergelatineferrotypbilder.

Das gut gewaschene Ferrotypnegativ wird mit einer Lösung von 10 Teilen Sublimat, 250 Teilen Wasser und 2—3 Teilen Salzsäure behandelt. Nach Hertzka erhält man wärmere Töne, wenn man die Platte nach dem Bleichen wäscht, danach in einem Bade von schwachem Ammoniak (1000 Teile Wasser, 2—3 Tropfen Ammoniak) braun werden läßt und abermals bleicht[3]).

---

1) Phot. Korresp. 1895, aus Phot. New. 1895, S. 68.
2) Bull. Association Belge 1911, S. 106.
3) Atelier des Phot. 1894, S. 107.

Merkurichlorid wird als Zusatz zu Tonbädern für Chlorbromsilberpapierbilder verwendet.

Blanc[1]) benutzt zu dem genannten Zwecke Tonbäder aus Quecksilberchlorid (1 Teil), Rhodankalium (4 Teile), Wasser (100 Teile) und Goldchlorid (so viel, bis ein leichter bleibender roter Niederschlag entsteht). Das Tonbad wird mittels Pinsels aufgetragen, das Bild in starke Alaunlösung gebracht und nach dem Wässern durch Farmerschen Blutlaugensalz-fixiernatronabschwächer gezogen, worauf es gewaschen wird.

Im Platindruck gibt das Merkurichlorid, wenn es dem Entwickler oder der Sensibilisierungsflüssigkeit zugesetzt wird, den Bildern einen sepiabraunen Ton (siehe Platin).

Quecksilberchlorid gibt, mit Ferriammoniumzitrat oder -Tartrat in wässeriger Lösung auf Papier aufgetragen, lichtempfindliche Schichten, welche bei geeigneter Belichtung und Entwicklung blauschwarze Bilder liefern (Valenta[2])).

Ein Gemenge von Merkurichlorid (1 Teil) und Kaliumbichromat (2 Teile) gibt, in der zehnfachen Menge Wasser gelöst, auf mit Stärke präpariertes Papier aufgetragen, eine lichtempfindliche Schicht, welche unter einem Negativ kopiert ein Bild liefert, das sich mit einem Gallussäurepyrogallolentwickler hervorrufen läßt (Harris Lake[3])).

Entwickler: 1 Teil Pyrogallol, 8 Teile Gallussäure, 10 Teile Eisenvitriol, 80 Teile Fixiernatron in 1000 Teilen Wasser gelöst.

Als Zusatz zur Silbernitratlösung in der Kallitypie bewirkt es das Entstehen schwarzer Töne (J. M. Hammond[4])).

Nach M. Villons Verfahren der merkurographischen Aetzmethoden wird eine Quecksilbertinte aus Sublimatlösung dargestellt, oder es werden Zeichenstifte aus Sublimat, Merkuronitrat oder Gummischleim gepreßt, mit welchen auf Zinkplatten gezeichnet wird. Eine solche Platte mit Salpetersäure ($3^1/_2$ prozentig) geätzt, gibt eine Tiefdruckplatte, mit ebenso starker Salzsäure eine Hochdruckplatte. Näheres siehe Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1896, S. 566, und Phot. Chronik 1895, S. 295.

Merkuribromid (Quecksilberbromid, Bromquecksilber) $HgBr_2$, Mol.-Gew. 360,9, entsteht, wenn metallisches Quecksilber mit Brom zusammengebracht wird. Glänzende, durchsichtige Blättchen oder Nadeln, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Merkuribromid findet Verwendung zum Verstärken von Silbernegativen, zu welchem Zwecke man es in Form von Gemischen von Merkurichlorid- und Kaliumbromidlösung benutzt (siehe Seite 167). Quecksilberbromid wurde von Lumière und Seyewetz[5]) beim physikalischen Entwickeln von belichteten und dann fixierten Platten an Stelle des Silbersalzes im Entwickler empfohlen.

1) Bull. Soc. franç. 1900, Nr. 23.
2) Phot. Korresp. 1899, S. 404.
3) Phot. Arch. 1887, S. 215.
4) Phot. Rundschau 1912, Heft 49, S. 252.
5) Bull. Soc. franç. Photogr. 1911, S 264, siehe Eders Jahrb. f. Phot. f. 1913, S. 184.

Merkurijodid (Quecksilberjodid, Jodquecksilber) HgJ_2, Mol.-Gew. 454,4. Wenn man zu einer Merkurichloridlösung eine Lösung von Kaliumjodid fügt, entsteht ein zinnoberroter Niederschlag von Merkurijodid (Jodzinnober, Skarlett), welcher im Lichte seine Farbe verändert. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimiert, wobei sich gelbe nadelförmige Kristalle abscheiden (gelbes Quecksilberjodid). Es existieren also zwei Modifikationen. Beide sind lichtempfindlich. Die gelbe geht in die rote über. Das rote HgJ_2 gibt emulsifiziert Schichten, auf welchen das Bild mit einem geeigneten Entwickler (Metol) hervorgerufen werden kann (Lüppo-Cramer[1]). Merkurijodid ist in Wasser und Aether wenig löslich, etwas mehr in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Aethylbromid, und sehr leicht in überschüssiger Jodkalium- oder Quecksilberchloridlösung. Solche Lösungen finden als Verstärker Verwendung (siehe Seite 168). Eine Lösung von Merkurijodid in Kaliumjodidlösung (Neßlers Reagens) dient zum Nachweis von Spuren von Ammoniak (Braunfärbung). Sowohl Fixiernatron- als auch Natriumsulfitlösungen lösen Merkurijodid unter Bildung von Doppelsalzen. Dem Thiosulfatdoppelsalz kommt nach Eder[2]) die Formel $HgJ_2(Na_2S_2O_3)_2$ zu; die Lösung desselben wurde von Edwards als Verstärker für Bromsilbergelatinenegative empfohlen, sie eignet sich auch für Kollodiumnegative, jedoch ist die Verstärkung nicht ganz beständig. Auch das Natriumsulfitdoppelsalz eignet sich zur Herstellung von Verstärkerpräparaten.

Lumière und Seyewetz geben als beste Vorschrift zur Herstellung eines solchen Präparates folgende: 10 g wasserfreies Natriumsulfit, 1 g Quecksilberjodid werden gemischt und zum Gebrauch in 100 Teilen Wasser gelöst.

Ueber Jodquecksilberverstärker für Strichreproduktion siehe Seite 168.

Merkurisulfid HgS, Mol.-Gew. 232,6, wird als schwarzer Niederschlag aus der Lösung eines Merkurisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten. Beim Sublimieren wird das schwarze Sulfid rot und kristallinisch (Zinnober). Der Zinnober wird im großen durch Zusammenreiben von Schwefel mit Quecksilber und Sublimieren des Gemenges oder auf nassem Wege durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefel, Quecksilber und Kalilauge dargestellt und dient als Maler- und Druckfarbe. Der Zinnober ist lichtempfindlich, er wird im Lichte allmählich schwarz (Vitruvius, Plinius), er geht dabei aus dem kristallisierten in den amorphen Zustand über. Quecksilbersulfidemulsionen gestatten bei langer Belichtung eine physikalische Entwicklung des Bildes, das sich aber nicht fixieren läßt (Lüppo-Cramer[3]).

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 30; siehe ferner F. Kropf, Phot. Rundschau 1910, S. 185.

2) Vgl. Eder, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien 1882.

3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 38. Außer den erwähnten lichtempfindlichen Verbindungen des Quecksilbers sind noch viele andere Quecksilberverbindungen lichtempfindlich, insbesondere organische Quecksilbersalze.

Metalle der Cergruppe.

Hierher gehören die Elemente: Scandium, Yttrium, Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, Terbium, Erbium und Ytterbium[1]). Dieselben finden sich in einigen seltenen Mineralien: Gadolinit, Cerit und Ortit (Silikate), Euxenit, Samarskyt, Ytterspat, sowie im Monazitsand, welcher letztere das Hauptmaterial zur Herstellung von Thoriumsalzen und Cerpräparaten für die Glühstrumpffabrikation liefert.

Alle diese seltenen Elemente bilden basische Sesquioxyde M_2O_3, ferner geben sie meist schwerlösliche Oxalate, Sulfate und Doppelsulfate, von denen die Kaliumdoppelsalze nach der Formel $M_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ zusammengesetzt sind.

Das wichtigste Element dieser Gruppe ist das

Cerium.

Symb. = Ce. Atomgewicht 140,25 (140,3).

Dasselbe findet sich im Cerit (60 %), im Monazitsand und einigen anderen Mineralien. Es gleicht in der Farbe dem Eisen, ist aber weich und läßt sich schneiden. Eine Legierung von 70 % Cer mit 30 % Eisen (Auermetall) wird als pyrophore Legierung zur Herstellung von Feuerzeugen, Zündvorrichtungen für Blitzpulver u. dgl. benutzt.

Es bildet zwei Reihen Salze: die Cerosalze, welche dem Sesquioxyde Ce_2O_3 entsprechen, und die Cerisalze, dem Dioxyde CeO_2 entsprechend. Die ersteren sind farblos, die letzteren orangegelb bis braun gefärbt und geben auf Zusatz von unterchlorigsauren Salzen zur Lösung rotes Cerihydroxyd $Ce(OH)_4$.

Das Cer wird in Form des Nitrats bei Herstellung der Glühkörper für das Auersche Gasglühlicht verwendet.

Während die Cerosalze sehr beständig sind, erleiden die Cerisalze schon durch schwache Reduktionsmittel eine Zersetzung. Auch vom Licht werden die Cerisalze leicht in Cerosalze umgewandelt; wenn man daher ein gelatiniertes Papier mit einer Cerisalzlösung (Sulfat oder Nitrat) präpariert, trocknen läßt und unter einem Diapositiv belichtet, erhält man ein weißes (negatives) Lichtbild, welches mit Anilinsalzen, Naphthylamin, Amidobenzoesäure, Sulfanilsäure, Orthotoluidin braunrot bzw. grün gefärbte positive Bilder gibt, da das unzersetzte Cerisalz mit diesen organischen Stoffen unlösliche gefärbte Verbindungen eingeht (Gebr. Lumière in Lyon[2])).

Schwefelsäurehaltige Lösungen von Cerisulfat (5 – 10 g Cerisulfat, 100 ccm Wasser, 2 — 4 ccm Schwefelsäure) sind ein vorzügliches Mittel zur Abschwächung von Bromsilbergelatinebildern (Lumière[3])).

1) Ytterbium wurde von Auer in zwei Elemente, welche er Cassiopäum und Aldebaranium nannte, zerlegt. Ueblich sind die von Urbain herrührenden Bezeichnungen Lutetium und Ytterbium.

2) Revue de Photogr., Mai 1893.

3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1900, S. 425.

Gruppe des Aluminiums.

Aluminium.

Symb. = Al. Atomgewicht 27,1 (27).

Aluminium ist ein Hauptbestandteil der kristallinischen Silikate, des Schiefers, des Tons, Mergels usw. Das Aluminium wurde in früherer Zeit aus dem Kryolith ($Al_2Fl_6 + 6NaFl$) durch Behandeln desselben mit metallischem Natrium hergestellt. Der Preis des Metalles war daher ein hoher, während er heute infolge Anwendung der elektrolytischen Methode sehr herabgedrückt worden ist. Nach dem von Héroult herrührenden Verfahren wird Aluminiumoxyd mittels des elektrischen Stromes zersetzt.

Reines Aluminium ist silberweiß, glänzend, geschmeidig, hat das spezifische Gewicht 2,58 und läßt sich leicht zu Blech auswalzen bzw. zu Draht ausziehen. Es schmilzt bei 658 ° C, ist sehr luftbeständig; von verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure wird es nur wenig angegriffen, von Salzsäure leicht unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Desgleichen wird es von Kali- oder Natronlauge angegriffen, wobei sogenannte „Aluminate“ entstehen:

$$Al + 3KOH = Al(OK)_3 + 3H.$$

Selbst Seifenlösungen greifen Aluminium an.

Das käufliche Aluminium ist zuweilen stickstoff- und kohlehaltig; solches Aluminium ist brüchig und hat eine geringe Zähigkeit. Das mittels Elektrolyse aus Chlordoppelsalzen hergestellte Metall enthält meist Natrium (zuweilen über 4 %, Moissan[1]).

Das Aluminium wird wegen seines geringen spezifischen Gewichtes zur Herstellung von Apparatbestandteilen, Objektivfassungen usw. verwendet Gegen die Verwendung von Aluminium zur Herstellung von Kassettenschiebern wird von verschiedener Seite Stellung genommen, da solche Schieber bei den Trockenplatten Verschleierung hervorrufen können. Aluminium wird zu dünnen Blättchen geschlagen (Blattaluminium), welche zu ähnlichen Zwecken wie Blattsilber dienen. Der bei der Herstellung von Blattaluminium sich ergebende Abfall wird zur Erzeugung von „Aluminiumpulver“ benutzt, welches als Ersatz des Magnesiumpulvers (siehe Seite 95) zur Herstellung von Blitzlichtmischungen dient. Glasenapp[2]) verwandte zu diesem Zweck Mischungen von Kaliumchlorat (16 Teile), Aluminium (5,5 Teile) und Schwefelantimon (3,4 Teile). Bei der Mischung dieser Körper erscheint Vorsicht geboten. Gefahrloser und daher empfehlenswerter sind Mischungen von entfettetem Aluminiumpulver mit Kaliumperchlorat, wie z. B. das im Handel erhältliche Argentoratblitzpulver eine solche darstellt[3]). Das rohe Aluminiumpulver eignet sich wegen seines Fettgehaltes nicht, ähnlich wie Magnesiumpulver zur Herstellung von Blitzlicht durch Einblasen in eine Flamme verwendet zu werden (Pustelicht). Durch geeignete Behandlung mit

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1897, S. 483.
2) Phot. Mitt., Bd, 29, 1892, S. 111.
3) D. R. P. Nr. 101735.

Benzin, Trocknen und Verreiben des extrahierten Handelsproduktes erhält man ein Aluminiumpulver, welches zum genannten Zwecke sowie für Blitzpulver ganz gut zu brauchen ist.

Aluminiumpulver eignet sich ferner zur Gewinnung von Silber aus Halogensilber, insbesondere aus Chlorsilber. Man mengt das trockene Chlorsilber zu dem Zwecke mit der äquivalenten Menge Aluminiumpulver und erhitzt das Gemenge. Es tritt lebhafte Reaktion nach der Gleichung:

$$3\,AgCl + Al = AlCl_3 + 3\,Ag$$

ein und das reduzierte Silber schmilzt infolge der großen Reaktionswärme[1]). Aluminiumpulver wird auch zu Anstrichen für Projektionsschirme verwendet, insbesondere für die Projektion von Autochrombildern. Zu diesem Zwecke wird es mit der Hälfte seines Gewichtes Spanischweiß vermengt und mit Kaseinkalkmilch verrieben.

Aluminium in Form dünner Platten findet heute bereits eine ziemlich ausgebreitete Verwendung in den Drucktechniken (Algraphie). Es dient an Stelle von Zink im Flachdruck (K. Kampmann[2])) und ist geeignet, die kostspieligen und gebrechlichen Spiegelglasplatten im Lichtdruck zu ersetzen (A. Albert), wobei es den Vorteil hat, daß man den Kopiergrad jederzeit kontrollieren kann und kein Plattenbruch zu besorgen ist. Nur muß das zu diesem Zweck verwendete Aluminium rein sein, und ist ein Gehalt an Stickstoff und Kohlenstoff (siehe oben), wie ihn das käufliche Aluminium zuweilen aufweist, zu vermeiden.

Da das Aluminium die Eigenschaft besitzt, aus alkalischen Lösungen Silber und Gold zu fällen, wurde es zur Wiedergewinnung dieser Metalle aus den verschiedenen Bädern empfohlen. Clemons[3]) verwendet Aluminiumplatten zur Fällung des Goldes aus alten Tonfixierbädern. Der erhaltene Niederschlag wird mit Salpetersäure behandelt, um Silber und Blei zu lösen, dann in Königswasser gelöst und auf Goldchlorid verarbeitet.

Zur Schwärzung von Aluminiumgegenständen empfiehlt d'Osseville[4]), das gut gereinigte Metall mit Eiweiß zu überziehen und zu erhitzen. Nach Entfernung der Kohleschicht hinterbleibt eine schwarze, gegen Säuren ziemlich widerstandsfähige Oberfläche.

Zum Hochätzen von Aluminium kann eine Lösung von Kupferchlorid oder (nach Klimsch[5])) eine alkoholische Ferrichloridlösung, welche etwas Oxalsäure enthält (100 Teile Ferrichlorid, 200 Teile Alkohol, 96 prozentig, 1 Teil Oxalsäure) verwendet werden.

Legierungen von Aluminium und Magnesium finden in der Technik vielfach Verwendung. So wird eine solche Legierung, das „Magnalium“, an Stelle des Aluminiums zur Herstellung von Wagebalken für chemische Wagen, Fassungen von Objektiven, zu Hohlspiegeln u. dgl. verwendet. Legierungen mit großem Magnesiumgehalt wurden zur Erzeugung von Blitzpulvern empfohlen.

1) D. R. P. Nr. 115014.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1897, S. 13.
3) Brit. Journ. of Photogr. 1892.
4) Lüders techn. Zeitungskorresp., Febr. 1897.
5) Phot. Mitt, Bd. 34, S. 125.

Aluminiumoxyd (Tonerde, Alaunerde) Al_2O_3, Mol.-Gew. 102,2, kommt in der Natur als Korund, ferner als Rubin und Saphir vor. Der Korund liefert, gepulvert, eventuell geschlämmt und in verschiedene Korngrößen sortiert, den Schmirgel, welcher als Schleifmittel für Glas sowie als Schleif- und Poliermittel für Kupfer- und Zinkplatten, wie sie in den photomechanischen Druckverfahren benutzt werden, vielfach angewendet wird.

Aus den Lösungen von Aluminiumsalzen fällt Ammoniak und Natriumkarbonat Aluminiumhydroxyd (Tonerdehydrat) $Al_2(OH)_6$, Mol.-Gew. 156,2, als weißen flockigen Niederschlag. Wird diese Fällung bei Gegenwart von gewissen Farbstoffen vorgenommen, so erhält man gefärbte Niederschläge (Farblacke), welche zur Herstellung von Farben für Mal- und Druckzwecke dienen.

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd löst sich leicht in Säuren und in Kali- und Natronlauge, im ersteren Falle entstehen Salze von der Formel $Al_2^{II}R_3$, im letzteren Aluminate (siehe Seite 172), die Aluminate werden durch CO_2 unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zerlegt.

$$2\,Al(Na\,O)_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O = 3\,Na_2CO_3 + 2\,Al(OH)_3.$$

Auch durch Schmelzen von Bauxit [Mineral aus dem Hydrat $Al_2O(OH)_4$ und Eisenoxyd bestehend] mit Soda wird Natriumaluminat erhalten (Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun aus Bauxit).

Aluminiumchlorid (Chloraluminium, Aluminiumsesquichlorid) $AlCl_3$, Mol.-Gew. 133,6, wird durch Einwirkung von Chlor auf Aluminium dargestellt, oder durch Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Kohle im Chlorstrom. Es bildet weiße hexagonale Blättchen, ist sehr hygroskopisch, absorbiert Wasser aus der Luft und zerfließt. Aus konzentrierten salzsauren Lösungen kristallisiert es mit 12 ccm Wasser in weißen Blättchen. Mit vielen Metallchloriden gibt es beständige Doppelsalze, z. B. $AlCl_3\,NaCl$.

Chloraluminium dient als Zusatz zu Platintonbädern für Silberdrucke (Valenta[1]), sowie auch zu Tonbädern für Aristopapierbilder. Nach R. Clemmons[2]) soll es in letzterem Falle das Entstehen brauner Töne mit reinen Weißen, insbesondere bei Kopien auf Salzpapier begünstigen. Die sechs- bis siebenprozentige Lösung wird als Härtungsmittel für Gelatinenegative, wenn dieselben bei mehr als 28° C getrocknet werden sollen, empfohlen.

Aluminiumbromid (Bromaluminium) $AlBr_3$, Mol.-Gew. 266,8, farblose Blättchen.

Aluminiumjodid (Jodaluminium) AlJ_3, Mol.-Gew. 407,8, wird durch Behandeln von Aluminiumblech mit Jodlösung (in Schwefelkohlenstoff) dargestellt. Farb- und geruchlose Kristalle, welche an der Luft rauchen und sich in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff leicht lösen.

---

1) Phot. Korresp. 1895, S. 118.

2) Eders Jahrb. f. Photogr. f. 1893, aus Amer. Journ. Photogr. 1892, S. 181.

Aluminiumjodid wurde als Jodierungspräparat für Kollodium empfohlen, es soll die Schicht besser am Glase haftend machen, findet aber in der Praxis keine Verwendung.

Aluminiumsulfat (schwefelsaures Aluminium, Tonerdesulfat, schwefelsaure Tonerde) $Al_2(SO_4)_3 + 16H_2O$, Mol.-Gew. 630,2, wird im großen durch Erhitzen von Ton mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und enthält daher häufig vom Ton herrührende Verunreinigungen. Eisenfreies Aluminiumsulfat wird durch Auflösen von Aluminiumhydroxyd in Schwefelsäure erhalten.

Das im Handel vorfindliche Aluminiumsulfat besteht aus plattenförmigen kristallischen Stücken, ist häufig eisenhaltig und reagiert stark sauer. Die wässerige Lösung dient an Stelle des Alauns im Alaunklärbad zum Klären und Entfärben von Grünschleier zeigenden, mit Pyrogallolentwickler entwickelten Trockenplatten („Klär- und Gerbebad für Gelatinenegative").

Eine neuere Verwendung dieses Salzes ist jene zur Aetzung für lithographische Steine. Die meisten der ziemlich zahlreichen Geheimmittel, welche dazu dienen sollen, das Bild vom Stein ohne Abschleifen auf ein Minimum zu reduzieren, sind Lösungen von Aluminiumsulfat in Wasser, welche außerdem noch organische Säuren enthalten (siehe Seite 87). So besteht „Beckers Stein- und Zinkpräparat" aus Wasser, Tonerdesulfat und Essigsäure. Die Wirkung des Aluminiumsulfats auf den lithographischen Stein besteht darin, daß der Hauptbestandteil des Steines, das Kalziumkarbonat, sich mit dem Aluminiumsulfat umsetzt, wobei Kohlensäure, Aluminiumhydroxyd und Gips gebildet werden, welch letztere als Schlammschicht nach der Aetzung den Stein bedecken und mit einem nassen Schwamm entfernt werden können.

Alaune. — Als Alaune im engeren Sinne bezeichnet man eine Reihe von Doppelsalzen des Aluminiumsulfats mit Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Caesium-, Rubidium- und Thaliumsulfat, welche alle der Formel:

$$\overset{I}{M}_2SO_4\,Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \quad \text{oder} \quad \overset{I}{M}\,Al(SO_4)_2 + 12H_2O$$

entsprechen.

Im weiteren Sinne werden als Alaune auch schwefelsaure Doppelsalze bezeichnet, deren Zusammenhang mit den Aluminiumalaunen darin besteht, das in der Formel:

$$\overset{I}{M}_2\,SO_4\,Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$$

das $Al_2(SO_4)_3$ durch das entsprechende Sulfat des Eisens, des Chroms oder des Mangans vertreten ist, wie z. B. Eisen-Kaliumalaun: $Fe_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$ usw.

Der wichtigste Vertreter der Aluminiumalaune ist das Kaliumaluminiumsulfat (Kalialaun, Alaun) $Al_2(SO_4)_3K_2SO_4 + 24H_2O$, Mol.-Gew. 948,4, oder $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, Mol.-Gew. 474,2. Man gewinnt den Kalialaun aus dem Alaunschiefer (Aluminium-

silikat und Eisenbisulfid), welcher geröstet und verwittern gelassen wird, wobei Aluminiumsulfat, Eisenvitriol und Kieselerde entsteht. Man laugt aus, versetzt die Lauge mit Kaliumsulfat und läßt auskristallisieren. Der so gewonnene Alaun ist häufig eisenhaltig, ein eisenfreies Produkt (römischen Alaun) erhält man aus dem Alaunstein (Alunit) $K(AlO)_3(SO_4)_2 + 3H_2O$. Gegenwärtig wird auch der Bauxit, der Kryolith und gewöhnlicher Ton häufig auf Alaun verarbeitet (siehe oben).

Der Kalialaun bildet farblose, gut ausgebildete, an der Luft verwitternde Kristalle (Oktaeder), welche sich in 8 Teilen kalten und $^1/_3$ Teil kochenden Wassers lösen. Die Lösung reagiert sauer und schmeckt süßlich zusammenziehend. Beim Erhitzen schmilzt der Alaun und verliert sein Kristallwasser (gebrannter Alaun). Analoge Darstellung und Eigenschaften besitzt der Natrium- und Ammoniumalaun, der letztere wird häufig statt des Kaliumalauns benutzt. In der Photographie wird der Alaun wegen seiner Eigenschaft, härtend auf Gelatineschichten einzuwirken, als Zusatz zum Fixierbad, um das Kräuseln der Platten zu verhindern, verwendet (Alaunfixierbad, siehe Seite 76).

Alaun dient ferner zur Herstellung des Klärbades für Bromsilbergelatinepapierbilder, zum Härten der Bildschicht im Pigmentprozeß. 5 % Alaun vom Gewicht der trockenen Gelatine zu einer vierprozentigen Gelatinelösung gesetzt, erhöhen den Schmelzpunkt um 10 ° C, den Erstarrungspunkt um 1—2 ° C[1]), weshalb man den Gelatineemulsionen zuweilen Alaun zusetzt.

Aluminiumphosphat $AlPO_4$ entsteht bei Einwirkung von Phosphorsäure auf Aluminium; ein basisches Phosphat spielt beim Aluminiumflachdruck eine Rolle[2]).

Aluminiumsilikate. In der Natur finden sich zahlreiche Mineralien, welche der Hauptmasse nach aus Aluminiumalkalisilikaten bestehen, z. B. Feldspat, Glimmer. Bei der Verwitterung des ersteren bleibt kieselsaure Tonerde (Ton) zurück, während die kieselsauren Alkalien vom Regen ausgewaschen werden.

Reiner Ton ist weiß (Kaolin oder Porzellanton) und entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $(SiO_3)_3Al_2 \cdot Al_2O_5H_4$ oder $Si_2O_9Al_2H_4$, er fühlt sich fettig an, wird von Salzsäure nicht angegriffen (Aufbrausen: Vermischung mit Kalk). Beim Trocknen und Brennen der durch Anfeuchten des Tones mit Wasser erhaltenen plastischen Masse wird dieselbe hart und ist um so feuerbeständiger, je reiner der Ton war. Porzellan ist eine zusammengesinterte, durchscheinende Masse, welche durch starkes Glühen eines Gemenges von Kaolin, Feldspat und Quarz erhalten wird. Fayence, Steinzeug, Terrakotta, Töpferwaren, Ziegelsteine sind Tonwaren aus verschieden reinem Tonmaterial angefertigt.

---

1) Eders Handb. d. Phot. 1890, III. Teil, S. 66.
2) Eders Jahrb. d Phot. f. 1908, S. 136.

Kaolin wird in der Photographie als Zusatz zu braungewordenen Positivsilberbädern benutzt. Er reißt die färbenden Substanzen mechanisch mit zu Boden.

Gewisse Tone oder kalkhaltige Mergel, welche kleinere oder größere Mengen von Eisenoxydhydrat, Eisenoxyde, Manganoxyd usw. enthalten, werden im feinst geschlämmten und gemahlenen Zustand unter dem Namen „Ocker" als Druck- und Malerfarben verwendet. Hierher gehören auch die Terra di Siena und die Umbra.

Wird Kaolin mit Soda (oder Natriumsulfat), Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluß erhitzt, so bildet sich anfangs eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche gewaschen, mit Schwefel gemengt und gelinde bei Luftzutritt erhitzt, die bekannte blaue Malerfarbe Ultramarin liefert, welche sich in der Natur als Lapis lazuli vorfindet. Ultramarin bildet ein prachtvoll blaues Pulver, welches sich in Wasser nicht löst, von Kalilauge nicht verändert, von Salzsäure aber unter Entweichen von Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Violettes und rotes Ultramarin werden durch Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoff und Luft über auf 100—150 ° C erhitztes gewöhnliches Ultramarin erhalten.

Ultramarin findet als Druckfarbe für Licht-, Stein- und Buchdruck Verwendung.

Indium und Gallium sind zwei in diese Gruppe gehörige sehr seltene Elemente, welche gleich den in die Gruppe der Alkalimetalle gehörigen Elementen Cäsium und Rubidium auf dem Wege der Spektralanalyse entdeckt wurden.

Metalle der Eisengruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel.

Mangan.

Symb. = Mn. Atomgewicht 54,93 (55).

Findet sich in der Natur gebunden an Sauerstoff in verschiedenen Erzen (Pyrolusite) und an Kohlensäure im Manganspat. Es ist ein grauweißes Metall, hat das spezifische Gewicht 7,2, schmilzt bei 1260 ° C und ist sehr hart. Eine Legierung von Eisen und Mangan (Ferromangan) wird im großen dargestellt und bei der Erzeugung von Stahl benutzt.

Das Mangan läßt sich in seinen Verbindungen leicht durch Schmelzen derselben mit Salpeter und Soda nachweisen, indem selbst bei Anwesenheit von geringen Spuren sofort eine intensive Grünfärbung auftritt.

Manganoverbindungen, Oxydulverbindungen des Mangans.

Manganooxyd (Manganoxydul) MnO, Mol.-Gew. 71, entsteht beim Glühen von Manganokarbonat und beim Erhitzen aller Oxyde des Mangans in Wasserstoff. Es ist ein grünliches amorphes Pulver, welches leicht Sauerstoff aus der Luft aufnimmt und dabei in Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 übergeht.

Das Manganooxyd ist eine starke Base und bildet mit Säuren eine Reihe von Salzen, welche meist blaßrot gefärbt und beständig sind und gewöhnlich einfach als „Mangansalze" bezeichnet werden. Den Manganoxydulsalzen kommt die Eigenschaft zu, daß sie als Bestandteil von Chlorsilberentwicklungsemulsionen deren Verwendbarkeit zur Herstellung von Bildern mittels des Auskopierverfahrens ermöglichen sollen (Lumière[1]).

Die Manganosalze zeigen folgende charakteristische Reaktionen: Kali- oder Natronlauge gibt einen weißen Niederschlag von Manganohydroxyd (Manganoxydulhydrat) $Mn(OH)_2$, welcher an der Luft rasch braun wird, indem er in Manganihydroxyd $Mn_2(OH)_6$ übergeht. Manganohydrat ist in ammoniakalischem Chlorammonium löslich. Diese Lösung färbt sich an der Luft rasch braun, indem $Mn_2(OH)_6$ abgeschieden wird, welches in diesem Lösungsmittel nicht löslich ist. Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Manganosulfid (Mangansulfür), welches sich an der Luft bräunt und in verdünnter Essigsäure löst.

Manganokarbonat (Mangankarbonat, kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$, Mol.-Gew. 115, entsteht, wenn zu einer Lösung von Manganonitrat Sodalösung gesetzt wird, als weißer Niederschlag, der an der Luft rasch braun wird, und findet sich in der Natur als Manganspat.

Manganochlorid (Manganchlorür, Chlormangan) $MnCl_2 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 197,9. Beim Eindampfen der bei der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure erhaltenen Flüssigkeit erhält man rötliche, zerfließliche Kristalle von Manganochlorid, welche ihr Kristallwasser bei 100 ° C abgeben.

Manganobromid (Manganbromür) $MnBr_2 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 286,9, entsteht, wenn man Braunstein mit Bromwasser behandelt. Zerfließliche Kristalle, welche, unter Ausschluß der Luft erhitzt, rosenrot werden.

Manganosulfat (Mangansulfat, schwefelsaures Manganoxydul, Manganvitriol) $MnSO_4 + 5H_2O$, Mol.-Gew. 241. Entsteht beim Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure:

$$MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$$

Blaßrote Kristalle, welche sich leicht in Wasser lösen. Mangansulfatlösungen sind lichtempfindlich (Brandenburg[2]); als Zusatz zur Sensibilisierungslösung für photolithographische Papiere steigert es die Empfindlichkeit derselben und verhindert das Wegwischen

1) Phot. Rundschau 1906, S. 20.
2) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. 1824, Bd. 41, S. 269.

der Umdruckfarbe beim Entwickeln von den breiten Stellen (Franz[1]). Manganosulfat findet Verwendung in der Ozotypie (siehe diese).

Manganoborat $Mn_3(BO_3)_2$, weißes Kristallpulver. In Glyzerin um so löslicher, je geringer dessen Wassergehalt ist. Wird als Sikkativ verwendet.

Manganosulfid (Mangansulfür) MnS, Mol.-Gew. 86,9, kann durch Glühen von Braunstein mit Schwefel oder durch Fällung eines Manganosalzes mit Schwefelammonium erhalten werden.

Manganiverbindungen, Oxydverbindungen des Mangans.

Manganioxyd (Mangansesquioxyd) Mn_2O_3, Mol.-Gew. 157,9, braunschwarzes Pulver, es wird durch Glühen aller Manganoxyde im Sauerstoffstrom erhalten und gibt beim Erhitzen an der Luft Mn_3O_4, Manganoxyduloxyd (Mineral Hausmanit). Ein Gemenge von Mangani- und Manganooxyd wird unter dem Namen „Bister" als Druckfarbe verwendet.

Die Manganisalze sind nur wenig bekannt, da sie nur eine geringe Haltbarkeit haben und durch Feuchtigkeit meist in Hydroxyd und Säure zerlegt werden. Das Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$, Mol.-Gew. 397,9, wird beim Erhitzen von Manganoxyduloxyd mit konzentrierter Schwefelsäure als grünes Pulver erhalten, welches sehr hygroskopisch ist und sich in Wasser mil dunkelviolettroter Farbe löst. Es ist lichtempfindlich. Manganisulfat gibt mit Kalium- oder Ammoniumsulfat Manganalaune, z. B.

$$Mn_2(SO_4)_3K_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

Das Manganiphosphat ist wegen seiner Lichtempfindlichkeit sogar zur Herstellung von Kopien brauchbar (Lumière[2]).

Mangandioxyd (Manganhyperoxyd) MnO_2, Mol.-Gew. 86,9, findet sich als Braunstein (Pyrolusit). Braunschwarzes Pulver geht beim Glühen in Oxyduloxyd und bei stärkster Weißglut in Oxydul über, wobei O frei wird (Darstellung von Sauerstoff).

Mangandioxyd gibt mit Salzsäure Manganochlorid und Chlor (Darstellung von Chlor), mit Basen vermag es Verbindungen zu geben, wie $K_2O \cdot 2MnO_2$ und $CaO \cdot MnO_2$ u. a., welche Manganite genannt werden.

Es bildet sich bei der Oxydation organischer Stoffe mit Kaliumpermanganat und ist im Zustande feiner Verteilung leicht in verdünnten Säuren löslich.

Mangandioxyd wird als Sauerstoff abgebende Verbindung bei Herstellung von Blitzpulvern (siehe Magnesium) verwendet. In kolloider Form in Gelatine dient es als Unterguß für lichthoffreie Trockenplatten (Lumière[3]).

Verbindungen der Mangansäure und Uebermangansäure.

Die Verbindungen der Mangansäure $MnO_4H_2 = MnO_2(OH)_2$ sind denjenigen der Eisensäure und Chromsäure, mithin auch denen

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 9.
2) Eders Handb. d. Phot., Bd. IV, S. 539.
3) D. R. P. Nr. 206338.

der Schwefelsäure analog. Man erhält das Kaliumsalz der Mangansäure, wenn man die Oxyde des Mangans (120 g MnO_2) mit Kaliumhydroxyd (120 g) und Salpeter oder Kaliumchlorat (60 g) schmilzt, die dunkelgrüne Schmelze enthält Kaliummanganat.

Kaliummanganat K_2MnO_4, Mol.-Gew. 197,1. Dasselbe kristallisiert aus der Lösung der obigen Schmelze unter der Luftpumpe in dunkelgrünen Kristallen, welche sich in Kali- und Natronlauge unzersetzt lösen, durch Wasser aber zersetzt werden, indem Mangandioxyd und Kaliumhypermanganat entsteht:

$$3K_2MnO_4 + 3H_2O = 2KMnO_4 + MnO_2 + H_2O + 4KOH;$$

rascher tritt die Zersetzung ein, wenn man zur Lösung des Manganats eine Säure fügt:

$$3K_2MnO_4 + 4HNO_3 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KNO_3 + 2H_2O.$$

Die grüne Lösung färbt sich dann rot (mineralisches Chamäleon).

Kaliummanganat auf Papier ist lichtempfindlich (Monckhoven[1]), Lumière[2])).

Kaliumpermanganat (Kaliumhypermanganat, übermangansaures Kalium) $KMnO_4$, Mol.-Gew. 158, wird am besten in der Art dargestellt, daß man in die Lösung obiger Schmelze, welche Kaliummanganat enthält, CO_2 einleitet, bis die grüne Färbung in die rote übergegangen ist. Beim Eindampfen kristallisiert Kaliumpermanganat in dunkelroten, rhombischen Prismen, welche sich in 12 Teilen Wasser zu einer violettroten Flüssigkeit lösen. Mit gekühlter konzentrierter Schwefelsäure erhält man Manganheptoxyd Mn_2O_7, das Anhydrid der Uebermangansäure, eine dunkelgefärbte ölige Flüssigkeit, welche Neigung zur Explosion hat und noch heftiger explodierend als die Uebermangansäure wirkt.

Die Lösungen der Permanganate sind kräftige Oxydationsmittel und geben Sauerstoff an leicht oxydierbare Körper ab. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in nicht sauren Lösungen scheidet sich MnO_2 ab und es wird Aetzkali gebildet, deshalb säuert man Kaliumpermanganatlösungen, welche zum Regenerieren alter Negativsilberbäder dienen sollen, mit Salpetersäure an (siehe unten). Bei Gegenwart von Schwefelsäure bei Oxydationen mit Permanganaten verwandelt sich das betreffende Permanganat in farbloses Manganoxydulsalz, z. B.:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O + K_2SO_4.$$

Es wird daher Kaliumpermanganat zur titrimetrischen Bestimmung von Ferrosalzen verwendet.

Wasserstoffhyperoxyd wirkt auf die Permanganate gleichfalls reduzierend:

$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 = 2MnO + 2KOH + 4H_2O + 5O_2.$$

Die Lösung des Kaliumpermanganats ist lichtempfindlich, insbesondere bei Gegenwart organischer Substanzen, Zucker u. dgl.

1) Traité général de Photogr., V. Aufl., S. 323.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 40.

Kaliumpermanganatkristalle verändern sich im Lichte unter Abscheidung von Manganhyperoxyd bzw. von dessen Hydrat (H. Reißmann).

Kaliumpermanganat wirkt in schwefelsaurer Lösung abschwächend auf das photographische Silberbild, und zwar in ähnlicher Weise wie Ammoniumpersulfat (siehe Seite 83). Gebr. Lumière suchen diese Wirkung durch folgende Gleichungen zu erklären:

$$2\,KMnO_4 + Ag + 4\,H_2SO_4 = AgSO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 4\,H_2O + 2\,O_2,$$

es wird Silberpersulfat gebildet, welches vom Kaliumpermanganat zerlegt wird:

$$3\,AgSO_4 + 2\,KMnO_4 = K_2SO_4 + 3\,Ag + 4\,O_2,$$

wodurch sich die geringe Wirkung des Abschwächers an den transparenten Stellen erklären ließe.

Namias[1]) verwendet eine gesättigte Alaunlösung, welche auf ein Liter 2 g Kaliumpermanganat enthält, als Abschwächer für Silbergelatinebilder. Kaliumpermanganat dient ferner als Mittel zur Herstellung von Duplikatnegativen auf Bromsilbergelatineplatten im Kopierrahmen (Diapositiv nach Entwickeln mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ behandeln, waschen, Bromsilberrest reduzieren[2])) und zur Ueberführung des negativen Bildes im Autochromprozeß in ein positives.

Eine Permanganatlösung, wie sie als Abschwächer dient, zerstört das latente Bild. Behandelt man ein Silbernegativ mit einer HCl-haltigen Kaliumpermanganatlösung, so wird das metallische Silber des Negativs in Chlorsilber übergeführt. Thorne Baker[3]) empfiehlt dieses Verfahren zur Verstärkung von Negativen. Man benutzt es auch zur Umwandlung des Silberbildes von Bromsilberpapierbildern, welche schwefelgetont werden sollen, in Chlorsilber (Sedlacek[4])). Kaliumpermanganatlösung in neutraler Lösung dient zur Zerstörung des dichroitischen Schleiers bei Negativen (Lumière[5])).

Es kann zur Prüfung der Waschwässer auf Fixiernatron verwendet werden (siehe Seite 75). Böttcher empfiehlt zu diesem Zwecke eine Lösung von 0,1 g Kaliumpermanganat und 1 g Aetznatron in 500 ccm Wasser. Setzt man zu der zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen des Reagens, so geht die anfangs rote Farbe bei Anwesenheit von Fixiernatron in Grün über. Zur Zerstörung von Fixiernatron, welches dabei in Natriumsulfat übergeht, wurde es wiederholt empfohlen, wird jedoch, da es die Negative oder Papiere leicht braun färbt, in der Praxis nicht verwendet.

Zur Erzielung grüner Töne bei Zyanotypien werden dieselben mit einer Lösung von Kochsalz (4 g) und Kaliumpermanganat (0,5 g) in Wasser (1000 ccm) behandelt[6]).

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1907, S. 107.
2) Drouillard, Bull. Soc. franç. Photogr. 1901, S. 348.
3) Phot. Ind. 1905, S. 1143.
4) Das Atelier d. Phot. 1903, S. 120.
5) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1903, S. 277.
6) Brit. Journ. Photogr. 1912, Bd. 59, S. 120.

Zur Regenerierung verdorbener Silberbäder empfiehlt H. W. Vogel eine Lösung von 1 Teil Kaliumpermanganat in 100 Teilen Wasser und 1 Teil Salpetersäure (siehe Seite 130).

Es wird ferner zur Verstärkung von Pigmentdrucken (Diapositiven) verwendet[1]), wobei es in der Art wirkt, daß an den leimhaltigen Stellen der Leim oxydiert und MnO_2 ausgeschieden wird. Zur Herstellung von Blitzpulvermischungen dient es gleichfalls wegen seiner Eigenschaft, leicht Sauerstoff abzugeben (siehe Seite 95).

Manganoxyd und Mangandioxyd sind lichtempfindlich. Wenn man Papier mit Kaliumpermanganatlösung behandelt, färbt es sich braun, indem Manganoxyd bzw. -dioxyd ausgeschieden wird. Belichtet man solches Papier längere Zeit in der Sonne, so wird es entfärbt, indem das braune Oxyd zu hellerem Oxydul reduziert wird.

Die Manganisalze sind ebenfalls meistens mehr oder weniger lichtempfindlich. Ein Verfahren zur Herstellung von Lichtbildern mit Hilfe von Mangansalzen haben die Gebr. Lumière in Lyon[2]) veröffentlicht. Dieselben verwenden ein Gemenge von milchsaurem und ameisensaurem Mangansalz zum Sensibilisieren des Papiers, und zwar wird hierbei wie folgt verfahren:

In einem Kolben, welcher während der folgenden Operationen auf 15° C Temperatur erhalten wird, werden in 50 ccm destilliertem Wasser 5 g Kaliumpermanganat gelöst. Hierzu setzt man in kleinen Portionen 16 ccm Milchsäure vom spezifischen Gewicht 1,225 und 3 g Kaliumformiat. Hierauf filtriert man im Dunkelzimmer bei künstlichem Licht und läßt auf der filtrierten Lösung schwach gelatiniertes Papier schwimmen. Nach 1 Minute nimmt man es weg und trocknet an einem dunklen Orte. Kopiert wird unter einem Diapositiv, und es dauert die Belichtung etwas länger als bei Verwendung von Albuminpapier. Sobald der Grund des Bildes sich vollkommen entfärbt hat, taucht man die Kopie in eine fünfprozentige Lösung von salzsaurem Paramidophenol, worin das Bild sehr schnell die gewünschte Kraft erreicht. Man wäscht nun den Ueberschuß der löslichen Salze aus und entfernt den schwach gelblichen Ton, den die Kopie angenommen hat, durch Behandeln mit einer sehr verdünnten Lösung von Salzsäure. Dann wird abermals gewaschen und hierauf die Kopie wie ein gewöhnlicher Silberdruck weiter behandelt. Die Drucke sind naturgemäß vollkommen lichtecht und daher auch sehr haltbar.

Eisen.

Symb. = Fe. Atomgewicht 55,84 (56).

Findet sich gediegen nur als tellurisches Eisen (Meteoreisen), gebunden an Sauerstoff und Kohlensäure in seinen Erzen: „Roteisenstein, Magneteisenstein, Spateisenstein u. a.“, aus denen es mittels des Hochofenprozesses nach vorhergegangenem „Rösten“ dieser Erze als Roheisen gewonnen wird.

Alle Eisensorten enthalten Kohlenstoff. Das Roh- oder Gußeisen enthält 2—6 % Kohlenstoff, ist verhältnismäßig leicht schmelz-

1) Bull. Soc. franç. Photogr. 1875, S. 64.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 40, und 1894, S. 197.

bar (1100 ° C), und da es sehr spröde und hart ist, nicht schmiedbar. Man unterscheidet weißes, graues Roheisen und Spiegeleisen (manganreiches Roheisen). Aus dem Roheisen wird durch Entziehen von Kohlenstoff (Frischprozeß, Puddlingverfahren) das kohlenstoffarme Schmiedeeisen hergestellt. Dasselbe enthält 0,2—0,6 % Kohlenstoff, hat eine hellgraue Farbe und ein feinkörniges (Schmiedeeisen) bis faseriges Gefüge (Walzeisen). Eisen hat ein spezifisches Gewicht von 7—7,8.

Das Schmiedeeisen ist sehr schwer schmelzbar (Schmelzpunkt: 1540 ° C), zähe und läßt sich schweißen und schmieden. Dadurch, daß man entweder dem Schmiedeeisen wiederum eine gewisse Menge Kohlenstoff zuführt oder dem Roheisen nur einen gewissen Teil des Kohlenstoffes entzieht, erhält man Eisensorten von mittlerem Kohlenstoffgehalt (1—2 %), sogenannten Stahl. Derselbe hat einen feinkörnigen Bruch, ist schweiß- und schmiedbar und schmilzt bei 1300 ° C. Man unterscheidet nach der Herstellung Zementstahl (Gerbstahl und Tiegelgußstahl) und Bessemer bzw. Siemens-Martinsstahl. Zu Aetzzwecken eignet sich nur der Zementstahl, da derselbe ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges Gefüge hat. Als Aetzmittel dienen Gemische von Salpetersäure (1 Teil), Essigsäure (4 Teile) und Alkohol (1 Teil) oder rauchende Salpetersäure (1 Teil) und Essigsäure (5 Teile, eventuell mit Wasserzusatz).

Eisen wird vom Magnet angezogen, es wird beim Erhitzen zu Oxyduloxyd (Eisenhammerschlag) oxydiert und rostet an feuchter Luft. Eisen löst sich in verdünnten Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung, nebenbei entstehen Kohlenwasserstoffe; Salpetersäure löst es unter Bildung von Stickstoffoxyd. Taucht man Eisen in konzentrierte Salpetersäure und spült mit Wasser ab, so wird es von Salpetersäure nicht mehr angegriffen (Passivwerden des Eisens), was seinen Grund wahrscheinlich in dem Entstehen einer Oxydschicht an der Oberfläche hat.

Metallisches Eisen in Pulverform findet Verwendung zur Regenerierung des Glykolatoxalatentwicklers[1]) (siehe Glykolsäure, Bd. II).

Das Eisen bildet zwei Reihen von Verbindungen, analog dem Mangan, nämlich Ferro- und Ferriverbindungen.

Ferroverbindungen.

Ferrooxyd (Eisenoxydul) FeO, Mol.-Gew. 71,8, kann durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxydgas bei schwacher Rotglut erhalten werden. Schwarzes Pulver, welches mit großer Begierde Sauerstoff aufnimmt.

Das Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $Fe(OH)_2$, Mol.-Gew. 89,8, wird durch Fällung eines Ferrosalzes mit Kalilauge bei Abwesenheit von Sauerstoff als weißer Niederschlag erhalten; an der Luft geht es rasch in braunes Ferrihydroxyd über. Diese Oxydation wird durch rotes Licht begünstigt (Chastaing). Es reduziert Silber und Gold aus den Lösungen ihrer Salze.

1) D. R. P. Nr. 286775.

Die Ferrosalze (Eisenoxydulsalze) entstehen beim Auflösen des Eisens in Säuren, indem an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Eisenatom tritt. Man kann dieselben auch durch Reduktion der Oxydsalze herstellen. Sie sind meist farblos oder, wenn wasserhaltig, grünlich gefärbt, während die basischen Salze eine gelbrote Farbe besitzen.

Die Lösungen der Ferrosalze in Wasser nehmen leicht aus der Luft Sauerstoff auf, sie entziehen denselben aber auch vielen Metallsalzen und reduzieren diese zu Metall (Verwendung von Ferrosalzen als Entwickler — zur Fällung von Gold usw.). Mit Alkalien und Alkalikarbonaten geben sie weiße Niederschläge von Ferrooxydhydrat bzw. Ferrokarbonat. Schwefelwasserstoff fällt in salzsaurer Lösung nicht. Schwefelammonium fällt schwarzes Ferrosulfid. Ferrizyankalium gibt einen dunkelblauen, Ferrozyankalium einen weißen bzw. hellblauen Niederschlag.

Ferronitrat (salpetersaures Eisenoxydul) $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 288. Entsteht durch Umsetzung von Ferrosulfatlösung mit Blei-, Barium-, teilweise auch mit Kaliumnitratlösung. Grüne, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Ferronitrat im Eisenentwickler für das nasse Kollodiumverfahren begünstigt das Entstehen weißer Silberniederschläge.

Man verwendet deshalb Mischungen von Eisenvitriol, Bariumnitrat, Salpetersäure, Alkohol und Wasser zum Entwickeln von Ferrotypplatten. Da ein solcher Entwickler durch ausgeschiedenes Bariumsulfat getrübt ist, muß er filtriert werden; dies vermeidet man, indem man an Stelle von Bariumnitrat Kalisalpeter benutzt, welcher sich mit Eisenvitriol ebenfalls, wenn auch nicht vollkommen, umsetzt. Ein solcher Entwickler besteht z. B. aus: Wasser 100 ccm, Eisenvitriol 2,5 g, Essigsäure 2 g, Alkohol 3 ccm, Kalisalpeter 1 g und Salpetersäure 5 Tropfen, Silbernitratlösung (1 : 10) 1 ccm (Monckhoven[1]).

Ferrokarbonat (kohlensaures Eisenoxydul), $FeCO_3$, Mol.-Gew. 115,8, bildet als Mineral den Spateisenstein und wird dargestellt, wenn man eine Eisenvitriollösung mit einem Alkalikarbonat bei Luftausschluß fällt, weißer Niederschlag, der sich rasch bräunt, wenn er mit Luft in Berührung kommt, löslich in kohlensäurehaltigem Wasser (Eisenquellen).

Wenn man auf fein verteiltes Eisen bei hoher Temperatur Kohlenoxyd einwirken läßt, entsteht eine Verbindung Ferropentakarbonyl, $Fe(CO)_5$, welche eine gelbliche Flüssigkeit darstellt. Ferropentakarbonyl ist lichtempfindlich, es bildet unter dem Einfluß des Lichtes goldgelbe Kristalle von Diferroheptakarbonyl $Fe_2(CO)_7$, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist[2]).

Ferrochlorid (Eisenchlorür) $FeCl_2$, Mol.-Gew. 126,8, erhält man, wenn man trockenen Chlorwasserstoff über erhitzte Eisenfeilspäne leitet, als weiße, sublimierbare Masse; durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Eindampfen erhält man in Wasser und Alkohol leicht lösliche grüne Kristalle von wasserhaltigem Ferrochlorid $FeCl_2 + 4H_2O$, welche Verbindung man auch in gut aus-

1) Traité gener. de Photogr. 1889, S. 171.
2) Phot. Arch. 1895, S. 154.

gebildeten Kristallen durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Ferrichlorid im Sonnenlicht darstellen kann. Ferrochlorid bildet sich auch beim Aetzen von Metallen mit Ferrichloridlösung. Cooper[1]) verwendet eine Lösung von Ferrochlorid in Wasser zur Herstellung eines kräftig wirkenden Oxalatentwicklers, indem er eine durch Digerieren von Eisenstücken mit Salzsäure in der Kälte bereitete Lösung von Ferrochlorid abstumpft und mit 3 Teilen Kaliumoxalatlösung (gesättigt) mischt. Eisenchlorürhaltige Lösungen werden ferner zur Herstellung von Bädern für die galvanische Verstählung von Kupferplatten verwendet.

Eisenfeilspäne im Ueberschuß geben mit Bromwasser Ferrobromid $FeBr_2$, ist Brom im Ueberschuß, so entsteht Ferribromid (siehe dieses).

Ferrojodid FeJ_2 entsteht beim Behandeln von Eisenfeilspänen mit Jod. Es ist in Wasser leicht löslich. Die Lösung nimmt Jod auf. Die so erhaltene dunkelbraune Lösung von Ferroferrijodid dient zur Darstellung von Kaliumjodid (siehe Seite 64).

Ferrosulfit (Eisensulfit) $FeSO_3$, Mol.-Gew. 135,8, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Eisen in wässeriger schwefeliger Säure im Vakuum eindampft oder das Salz mit Alkohol aus der Lösung fällt.

Es oxydiert sich sehr leicht an der Luft und ist in Wasser nur wenig, leicht aber in wässeriger schwefeliger Säure löslich. Diese Lösung wirkt als Entwickler für Bromsilberbilder[2]). Carey Lea empfahl eine Lösung von Ferrosulfit als Zusatz zum Oxalatentwickler, um denselben haltbar zu machen.

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisensulfat, Eisenvitriol) $FeSO_4 + 7\,H_2O$, Mol.-Gew. 277,8. Entsteht beim Verwittern des gerösteten Schwefelkieses und wird durch Auslaugen und Eindampfen der Lösung erhalten; Eisenvitriol wird ferner bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen als Nebenprodukt gewonnen. Zur Darstellung im kleinen löst man Eisenspäne in verdünnter Schwefelsäure und dampft die grüne Lösung ein.

Hellgrüne monokline Kristalle, welche sich in Wasser leicht lösen (1 Teil Eisenvitriol benötigt bei 10 ° C 1,5 Teile, bei 100 ° C 0,3 Teile Wasser zur Lösung).

An trockener Luft verwittert der Eisenvitriol zu einem weißen Pulver. An feuchter Luft, sowie beim Stehen der Lösung bildet sich basisches Ferrisulfat. Im Lichte, insbesondere im roten Licht, wird der Eisenvitriol rascher oxydiert als im Dunklen (Chastaing). Erhitzt verliert er bei 100 ° C 6 Moleküle Kristallwasser, das siebente erst bei 300 ° C. Beim Glühen „entwässerten" Eisenvitriols zerfällt derselbe in Eisenoxyd, Schwefelsäureanhydrid und Schwefeldioxyd:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

(Darstellung von rauchender Schwefelsäure siehe Seite 37). Beständiger als das Ferrosulfat sind dessen Doppelsalze mit Kalium-

1) Phot. Arch. 1887, S. 359.
2) Brit. Journ. Photogr.; Phot. Mitt. 1898, Bd. 34, S. 323.

und Ammoniumsulfat, welche schöne hellgrüne Kristalle darstellen und von denen das Ferroammoniumsulfat (schwefelsaures Eisenoxydulammonium) $Fe\,SO_4(NH_4)_2\,SO_4 + 6\,H_2O$, Mol.-Gew. 391,8, an Stelle des Eisenvitriols zu photographischen Zwecken Verwendung fand (7 Teilen Eisenvitriol entsprechen 10 Teilen Ferroammoniumsulfat). Das Ammondoppelsalz wird dargestellt, indem man 139 Teile Eisenvitriol und 66 Teile Ammoniumsulfat in Wasser löst und nach dem Eindampfen auskristallisieren läßt. Lösungen dieses Salzes absorbieren die Wärmestrahlen und werden deshalb als Strahlenfilter für diese verwendet.

Eisenvitriol reduziert Gold- und Silbersalze, er wird in der Photographie zur Herstellung von Entwicklern im nassen Kollodiumverfahren (siehe dieses), sowie als Bestandteil des Oxalatentwicklers (siehe Ferrooxalat) für Trockenplatten verwendet; derselbe soll möglichst rein sein. Er darf in Wasser gelöst keine trübe, gelbbraune Lösung geben, sondern die Lösung soll klar blaßgrün gefärbt sein und neutral oder schwach sauer reagieren. Das früher im Kollodiumverfahren zu Porträtzwecken gern benutzte Natrium- und Ammondoppelsalz findet heute nur eine geringe Verwendung. Eisenvitriol wird als Zusatz zur Gelatine beim sogenannten Fotoldruck (Seite 190) verwendet [1]).

Ferrophosphat (Eisenphosphat, phosphorsaures Eisenoxydul) $Fe_3(PO_4)_2$, Mol.-Gew. 357,4, wird durch Fällung von Eisenvitriollösung mit Natriumphosphat als weißer, sich an der Luft rasch oxydierender und blau werdender Niederschlag erhalten.

Ferrosulfid (Eisensulfür, Schwefeleisen) FeS, Mol.-Gew. 87,8, wird durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel dargestellt; schwarze bis graue spröde Masse, dient zur Herstellung von Schwefelwasserstoff. Schwefelammonium fällt sowohl aus Ferro- als auch aus Ferrisalzen schwarzes Ferrosulfid.

Ferriverbindungen.

Ferrioxyd (Eisenoxyd) Fe_2O_3, Mol.-Gew. 159,6. Findet sich in der Natur als Roteisenstein (Hämatit) und als Eisenglanz.

Es entsteht bei Glühen der Sauerstoffverbindungen, sowie des Eisenvitriols (Darstellung im großen) als dunkelrotes Pulver (Colcothar, caput mortuum). Feinstes pulveriges Eisenoxyd, wird als Poliermittel (Rouge) für Glas- und Metallplatten, ferner zur Herstellung von Oel- und Wasserfarben: Engelrot, Indianischrot (zum Abdecken von Negativen benutzt), sowie von Druckfarben für Buch- und Steindruck verwendet (Acajoubraun, Mahagonibraun, Jacarandabraun usw.).

Da Eisenoxyd mit Glasflüssen gefärbte Gläser liefert, dient es auch zum Färben von Glas und als Porzellanfarbe (Emailfarbe).

Ferroferrioxyd (Eisenoxyduloxyd) Fe_3O_4, Mol.-Gew. 231,4, findet sich in der Natur kristallisiert als Magneteisenstein;

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1907, S. 507.

künstlich wird es durch Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen dargestellt, grauschwarze Masse (Eisenhammerschlag).

Ferrihydroxyd, Ferrioxydhydrat, Eisenoxydhydrat). Fällt beim Versetzen einer Ferrisalzlösung mit einem Alkali als rotbraunes Hydrogel $Fe_2O_3 \cdot n H_2O$. Das frisch gefällte Hydrogel löst sich in Ferrichlorid- oder Ferriazetatlösung. Wird diese Lösung dialysiert, so erhält man eine kolloide Lösung des Hydroxyds. Ferrihydroxyd wird zur Herstellung von Ferrioxalat und Ferrizitrat verwendet.

Ferrihydroxyd überträgt Sauerstoff sehr leicht aus der Luft an organische Körper, wenn es bei Gegenwart von Feuchtigkeit mit denselben in Berührung kommt. Dies erklärt die zerstörende Wirkung des Rostes auf organische Körper. Gelatine wird dabei verflüssigt, weshalb man beim Waschen von Negativen die Verwendung von Eisentassen vermeiden soll (Soret[1]).

Das Ferrihydroxyd ist ähnlich den anderen Sesquioxyden eine schwache Base, welche mit Kohlensäure und schwefliger Säure keine Salze bildet. Die Ferrisalze erhält man durch Auflösen von Ferrihydroxyd in Säuren oder durch Oxydation der Ferrosalze mittels Chlor, Salpetersäure usw.

$$2 FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

Sie besitzen eine weiße oder gelbbraune Farbe und reagieren in wässeriger Lösung meistens sauer. Mit Alkalien und Alkalikarbonaten geben sie braune Niederschläge von Ferrihydroxyd, welches im Ueberschuß von Kalilauge unlöslich ist. Durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung werden sie nicht gefällt, sondern unter Schwefelabscheidung reduziert:

$$2 FeCl_3 + H_2S = 2 FeCl_2 + 2 HCl + S.$$

Schwefelammonium fällt nach erfolgter Reduktion zu Ferrosalzen schwarzes Ferrosulfid. Gelbes Blutlaugensalz gibt einen blauen Niederschlag; rotes Blutlaugensalz fällt nicht, sondern bräunt die Lösung von Ferrisalzen. Rhodanide (Kalium- oder Ammoniumrhodanid) bewirken eine blutrote Färbung, Gerbsäure und Gallussäure erzeugen schwarze Niederschläge bzw. Färbungen.

Ferrichlorid (Eisenchlorid, Eisensesquichlorid) $FeCl_3$, Mol.-Gew. 162,3. Im wasserfreien Zustand wird es durch Erwärmen von Eisenspänen im Chlorstrom in Form blaugrüner, metallglänzender Schuppen erhalten, welche an der Luft zerfließen. Durch Einleiten von Chlor in eine wässerige Ferrochloridlösung bleibt beim Verdampfen derselben das Hydrat $2 FeCl_3 + 3 H_2O$ als gelbe kristallinische Masse übrig. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft wird es teilweise zersetzt und es hinterbleibt ein Gemenge von Ferrichlorid und Ferrioxyd.

Ferrichlorid ist im trockenen Zustand nicht lichtempfindlich; auch wässerige Lösungen sind in hohem Grade beständig; bei Gegenwart von organischen Substanzen wird es im Licht reduziert,

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1898, S. 142.

es entsteht Ferrochlorid, so z. B. in alkoholischer und ätherischer Lösung (Gehlen[1]), auf Papier (Herschel), in Gemischen mit gewissen organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Zitronensäure), mit Glyzerin, Alloxantin (Poitivin[2]). Es findet deshalb Verwendung in der Zyanotypie (siehe diese).

Das Ferrichlorid findet ferner Verwendung zum Aetzen von Metallen (Kupfer, Messing, Eisen), indem es sich mit denselben in der Weise umsetzt, daß Ferrochlorid und Chlormetall entstehen, z. B.: $2\,Cu + 2\,FeCl_3 = Cu_2Cl_2 + 2\,FeCl_2$.

Man benutzt es vornehmlich zum Aetzen von Kupfer- und Messingplatten, für die Zwecke der Heliogravüre und des Kupferemailverfahrens. Zu ersterem Zwecke soll nach den Angaben einiger Autoren das Ferrichlorid möglichst frei von überschüssiger Salzsäure sein. Dies erreicht man nach Weißenberger[3]) in der Weise, daß man zur Lösung des Ferrichlorids frisch gefälltes Ferrihydroxyd setzt, welches die überschüssige Salzsäure neutralisiert. Andere Heliographen empfehlen gerade das Gegenteil, nämlich den Zusatz von Salzsäure und Salpetersäure zur Ferrichloridlösung (Geymet[4]), Blaney[5]) und andere).

Eisenchloridlösungen wirken gerbend auf Gelatine ein; je konzentrierter die Lösungen sind, desto kräftiger ist diese Wirkung. Man beginnt deshalb beim Heliogravüreverfahren das Aetzen der vom Pigmentbild bedeckten Platte mit einer konzentrierten Lösung, welche nur an den blanken, sowie jenen Stellen, wo die Leimschicht äußerst dünn ist, zur Wirkung auf die Kupferplatte gelangt, worauf die Platte in mehreren aufeinanderfolgenden Bädern, welche einen steigenden Grad von Verdünnung aufweisen und daher immer leichter die Leimschicht zu durchdringen vermögen, fertig geätzt wird.

An der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien werden vier Bäder, deren Konzentration den Dichten von 1,400, 1,370, 1,340 und 1,300 entspricht, zur Aetzung von Heliogravüreplatten verwendet. Für die Zwecke des Kupferemailprozesses (siehe diesen) ist ein kleiner Ueberschuß an Salzsäure unschädlich, man verwendet für Kupferplatten Ferrichloridlösungen von 36—38, für Messingplatten am besten gebrauchte Bäder von 38—40° Bé.

Zum Aetzen von Zinkplatten verwendet man zuweilen alkoholische Lösungen von Ferrichlorid (25° Bé.), welchen man 1—2 % Zitronensäure zusetzt (siehe kaltes Emailverfahren).

Wird eine durch Eisenchlorid gegerbte Gelatineschicht belichtet, so wird das Ferrisalz dabei zu Ferrosalz reduziert, welches keine gerbende Wirkung auf Gelatine besitzt, und man kann daher, wenn die Belichtung unter einer Matrize geschah, durch Behandeln mit warmem Wasser die belichteten Stellen lösen. Man erhält auf diese Weise eine Druckplatte, welche, je nachdem ein Negativ oder

1) Dinglers Polyt. Journ., Bd. 179, S. 68.
2) Dinglers Polyt. Journ., Bd. 159, S. 144.
3) Phot. Korresp. 1890, S. 402.
4) Traité pract. de gravure, Paris 1887.
5) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 578.

ein Positiv zur Herstellung verwendet wurde, eine Hochdruck- oder eine Tiefdruckplatte darstellt (J. Husnik[1]).

Den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und Gehalt wässeriger Lösungen an Ferrichlorid bei 17,5 ° C gibt folgende Tabelle von A. Franz[2]):

Spezifisches Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6	Spezifisches Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6	Spezifisches Gewicht	Prozent Fe_2Cl_6
1,0146	2	1,1746	22	1,3870	42
1,0292	4	1,1950	24	1,4118	44
1,0439	6	1,2155	26	1,4367	46
1,0587	8	1,2365	28	1,4617	48
1,0734	10	1,2568	30	1,4867	50
1,0894	12	1,2778	32	1,5153	52
1,1054	14	1,2988	34	1,5439	54
1,1215	16	1,3199	36	1,5729	56
1,1378	18	1,3411	38	1,6023	58
1,1542	20	1,3622	40	1,6317	60

Ferribromid (Eisenbromid) Fe_2Br_6, Mol.-Gew. 591,6, wird erhalten durch Verdampfen der Lösung von Eisen in überschüssigem Bromwasser zur Trockene. Dunkelbraune Kristalle. — Beim Behandeln von Eisenfeilspänen mit Bromwasser erhält man bei Ueberschuß von Eisen und nachträglichem Zusatz einer entsprechenden Menge Brom Ferroferribromid, das zur Herstellung von Bromkali in derselben Weise wie das Ferroferrijodid zu jener von Jodkalium (siehe Seite 64) dient.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) $Fe_2(SO_4)_3$, Mol.-Gew. 399,6. Entsteht, wenn eine Schwefelsäure-Eisenvitriollösung mit Salpetersäure oxydiert wird; weißes Pulver, langsam in Wasser löslich. Die bräunliche Lösung reagiert sauer, wird beim Erwärmen dunkelrot und setzt sich mit Metallen nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + \overset{II}{M} = \overset{II}{M}SO_4 + 2FeSO_4$$

um. Da diese Reaktion ohne Gasentwicklung vor sich geht, würden sich Ferrisulfatlösungen gut als Aetzflüssigkeiten für verschiedene Metalle eignen, aber der Prozeß verläuft zu langsam, dagegen sind solche Lösungen als „Reinätze“ gut zu verwenden (Valenta[3]).

Mit Silber setzt sich das Ferrisulfat nach der Gleichung:

$$Fe_2(SO_4)_3 + Ag_2 = Ag_2SO_4 + 2FeSO_4$$

um, weshalb Lösungen von Ferrisulfat auf photographische Silberbilder abschwächend wirken (Lumière).

Die Gegenwart, wenn auch nur sehr geringer Mengen von Ferrisulfat im Ammoniumpersulfatabschwächer (siehe Seite 83) wirkt beschleunigend auf den Abschwächungsprozeß, indem das bei der Einwirkung von Ferrisulfat auf Silber (siehe die Gleichung) ent-

1) Die Heliographie, 1878, S. 90.
2) Eders Handb. d. Phot. 1896, Bd. IV, III. Teil, S. 516.
3) Phot. Korresp. 1897, S. 344.

standene Ferrosulfat durch das Ammoniumpersulfat sofort wieder oxydiert wird und auf das Silber einwirkt (S. E. Sheppard[1])).

Ferrisulfat findet Verwendung zur Herstellung der Präparation von Eisengalluspapier.

Le Roy[2]) empfiehlt es als Verzögerer bei der Entwicklung von Bromsilbergelatinetrockenplatten mit dem Oxalatentwickler.

Dunér[3]) beobachtete, daß oxydierte Eisenvitriollösungen sich bei langer Belichtung desoxydieren. Ferrisulfat in alkoholischer Lösung ist lichtbeständig.

Kaliumferrisulfat (Eisenalaun) $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, Mol.-Gew. 1005,8, wird dargestellt durch Oxydation von 28 Teilen Eisenvitriol und 5 Teilen Schwefelsäure mit Salpetersäure und Zusatz von 8,75 Teilen Kaliumsulfat. Hellviolette Kristalle, welche sich in 5 Teilen Wasser lösen.

Das analoge Ammoniumsalz Eisenammoniumalaun (offizieller Name „Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum) kristallisiert leichter, ist beständiger und wird als neutrales Ferrisalz ebenso wie der Eisenalaun zur Herstellung von Ferrihydroxyd bzw. Ferrioxalat für die Zwecke der Platinotypie verwendet.

Monckhoven empfiehlt Eisenammoniumalaun zum Verstärken von Pigmentbildern (Diapositive), indem das Bild 5 Minuten in ein Bad aus 0,4 prozentiger Eisenammoniumalaunlösung, dann (10 Minuten) in eine 0,2 prozentige Sodalösung und endlich in eine 0,1 prozentige Lösung von Gallussäure in Wasser gebracht wird.

Durch Schmelzen von Eisenfeile mit Salpeter erhält man Kaliumferrat (eisensaures Kalium) K_2FeO_4.

Die Lichtempfindlichkeit der Ferrisalze im Verein mit verschiedenen organischen Substanzen wird in der Photographie vielfach zur Herstellung von Bildern benutzt. Bei der Belichtung der betreffenden Eisenoxydsalze entsteht stets eine Ferroverbindung, und man kann nun entweder durch Umwandlung des Ferrisalzes in den unbelichteten Stellen der Schicht oder jener des Ferrosalzes photographische Bilder herstellen. In die erste Gruppe von Verfahren gehört z. B. die Herstellung von Eisenoxydbildern, welche mit Gerb- oder Gallussäure geschwärzt werden, der Pelletsche Gummieisenprozeß usw. Zur zweiten Gruppe kann die Herstellung von Jodstärkebildern (durch Zersetzung von Ferrichlorid wird aus Kaliumjodid Jod frei, welches an den belichteten Stellen blaue Jodstärke bildet), die Chrysotypie, die Zyanotypie, der Eisenemailprozeß, die Platinotypie, der Similiplatinprozeß, die Kalitypie, das Sepialichtpauseverfahren usw. gerechnet werden. Wir kommen am betreffenden Orte auf diese Verfahren zurück.

Unter der Bezeichnung „Fotoldruck“ wird ein Verfahren beschrieben, das auf der gerbenden Wirkung von Ferrisalzen auf Leimschichten beruht. Das Verfahren besteht darin, daß eine mittels des gewöhn-

1) Abridge Scientif. Public. Koduk Cmp., Vol. III, S. 60.
2) Bull. de la Soc. franç 1895, S. 594.
3) Phot. Arch. 1890, S. 295.

lichen Lichtpauseverfahrens hergestellte blaue Kopie sofort nach dem Kopieren auf eine ebene, etwas Ferrosulfat enthaltende Leimschicht aufgequetscht und, nachdem die Einwirkung erfolgt ist, abgezogen wird. Man hat nun ein Reliefbild des Blaudruckes auf der Leimschicht, welche beim Einwalzen mit Firnisfarben diese nur an jenen Stellen annimmt, die mit unzersetztem Ferrisalz in Berührung waren, und daher gestattet, durch Aufquetschen eines Papierblattes und Abziehen ein Bild in schwarzer Farbe zu erhalten

Kobalt.

Symb. = Co. Atomgewicht 58,97 (59).

Das Kobalt ist ein rötlichweißes Metall; es ist schwer schmelzbar (1500 ° C) und wird ähnlich dem Eisen vom Magnet angezogen. Das Kobalt kommt in der Natur nicht gediegen vor, sondern stets in Verbindung mit anderen Elementen, z. B. mit Arsen als Speiskobalt, mit Arsen und Schwefel als Glanzkobalt. Es hat das spezifische Gewicht 8,9, ist in verdünnten Säuren (Salz-, Schwefelsäure) unter Wasserstoffentwicklung löslich. Das Kobalt liefert schön gefärbte Verbindungen, Glasflüssen erteilt es eine intensiv blaue Färbung[1]); so gefärbtes feinstgepulvertes Glas wird unter dem Namen „Smalte“ als Farbe verwendet. Geschmolzener Borax (Boraxperle) löst Kobaltoxyd und färbt sich gleichfalls blau, welche Reaktion zur Erkennung selbst kleiner Mengen Kobalt dient.

Metallisches Kobalt in Form von gegossenen und gewalzten Platten dient als Anode beim Ueberziehen von Kupferdruckplatten mit einer dünnen Kobaltschicht an Stelle des Verstählens, vor dem es den Vorzug hat, daß die Schicht bei großer Härte sehr zähe haftet.

Das Kobalt bildet analog dem Eisen zwei Reihen von Verbindungen, Kobalto- oder Oxydulverbindungen und Kobalti- oder Oxydverbindungen. Die ersteren sind sehr beständig, im wasserhaltigen Zustand rötlich, im wasserfreien dagegen blau gefärbt.

Kobaltoxydulverbindungen.

Kobaltooxyd (Kobaltoxydul, Kobaltmonoxyd) CoO, Mol.-Gew. 75, wird durch gelindes Glühen des Karbonats oder Kobalthydroxyduls bei Luftabschluß als olivengrünes Pulver erhalten.

An der Luft geglüht nimmt es Sauerstoff auf und geht in Oxyduloxyd Co_3O_4 über. Das Monoxyd ist in Säuren unter Bildung von Oxydulsalzen löslich, während das Oxyduloxyd ein schwarzes, in kochender Salz- und Salpetersäure sowie in Königswasser unlösliches Pulver darstellt, das sich aber leicht beim Schmelzen mit Natriumbisulfat mit blauer Farbe löst. Beide Oxyde werden zur Herstellung von Smalte und in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Die Kobalto-(Oxydul-)Salze entstehen durch Auflösen des Monoxyds bzw. Hydroxyduls oder Karbonats in den betreffenden

1) Kobaltglas läßt die violetten und blauen Strahlen des Spektrums durch und in geringer Menge auch die gelbroten zwischen C und D, absorbiert aber alles übrige, deshalb ist es möglich, mittels eines Kobaltglases die violette Färbung der Flamme durch Kalisalze, wenn gleichzeitig Natrium vorhanden ist, zu sehen.

Säuren. Die löslichen Salze geben mit Wasser rote, sauer reagierende Lösungen und werden beim Glühen mit Ausnahme des Kobaltosulfats zersetzt.

Aus der wässerigen Lösung der Kobaltosalze fällt Kalilauge einen blauen, an der Luft grün und graublau werdenden Niederschlag von basischem Salz; heiße Kalilauge fällt einen blaßroten Niederschlag von Kobaltohydroxyd (Kobalthydroxydul) $Co(OH)_2$, Mol.-Gew. 93, welcher sich an der Luft rasch oxydiert Ammoniak erzeugt den gleichen Niederschlag wie Kalilauge; derselbe ist aber im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich, wobei eine braune Flüssigkeit entsteht, welche an der Luft nachdunkelt und endlich rot wird. Pottasche erzeugt einen pfirsichroten Niederschlag von basischem Karbonat. Ferrozyankalium bewirkt einen hellgrünen, Ferrizyankalium einen rotbraunen, Zyankalium einen bräunlichen und Oxalsäure einen rosenroten Niederschlag.

Kobaltonitrat (salpetersaures Kobaltoxydul) $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 291. Zerfließliche rote Kristalle, welche beim Glühen Kobaltoxyd geben. Tränkt man Papier mit einer Lösung von Kobaltnitrat oder -chlorid und belichtet unter einem Negativ, so erhält man nach dem Behandeln mit Silbernitrat ein braunes Bild (Hunt[1]).

Kobaltochlorid (Kobaltchlorür) $CoCl_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 238, wird durch Auflösen von Kobaltoxydul in Salzsäure erhalten und bildet blaßrote Kristalle. Beim Erwärmen verliert es sein Kristallwasser und geht in das wasserfreie blaue Salz über. Man macht von dieser Eigenschaft Gebrauch bei der sogenannten sympathetischen Tinte, bei Herstellung von Wetterbildern, Wetterblumen u. dgl. Kobaltochlorid wurde als Chlorid bei Herstellung von Aristo-(Chlorsilbergelatine-)Emulsionen empfohlen[2]).

Kobaltosulfat (schwefelsaures Kobaltoxydul) $CoSO_4 + 7H_2O$, Mol.-Gew. 281, kristallisiert in dunkelroten, mit Eisenvitriol isomorphen Kristallen und bildet gleich diesem mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Es wird zur Herstellung von galvanischen Bädern zur Verkobaltung von Kupferdruckplatten verwendet.

Ein solches Bad erhält man durch Auflösen von 15 Teilen Salmiak und 10 Teilen Kobaltosulfat in 1000 Teilen Wasser. Ein ähnliches Bad für Kupferdruckplatten empfahl C. Hitzemann[3]), dasselbe besteht aus 10 Teilen Kobaltsulfat, 25 Teilen Salmiak und 1000 Teilen Wasser. Es wird warm bei 40—50° C angewendet.

Kobaltosulfid (Kobaltsulfür) CoS, Mol.-Gew. 91, wird durch Schwefelalkalien aus der neutralen Lösung der Kobaltsalze als schwarzer in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag gefällt.

---

1) Reserches on Light 1854, S. 183. Ueber Versuche, die Lichtempfindlichkeit des Kobaltnitrats betreffend, siehe ferner Brit. Journ. of Photogr. f 1898, S. 290, und Eders Jahrb. f. Phot. f. 1899.

2) Eder-Valenta, Referate über Fortschritte und Neuerungen in der Herstellung und Verwendung photographischer Präparate, Chemische Industrie 1900.

3) Eder, Jahrb. f. Phot. f. 1888, S. 502.

Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Tonerde erhält man eine dunkelblaue Masse: Thenards Blau, Kobaltultramarin. Durch Glühen von Kobaltsalzen mit Zinksalzen erhält man eine grüne Farbe: Grüner Zinnober.

Die Smalte (siehe oben) wird durch Schmelzen von Kobalterzen mit Pottasche und Quarz erhalten, wobei sich die das Kobalt in seinen Erzen begleitenden Metalle Wismut, Arsen und namentlich Nickel als metallischer Regulus abscheiden; dieser, die „Kobaltspeise", dient als Rohmaterial zur Nickelgewinnung.

Kobaltoxydverbindungen.

Kobaltioxyd (Kobaltoxyd) Co_2O_3, Mol.-Gew. 166, hinterbleibt beim Glühen von Kobaltonitrat als schwarzes Pulver, das beim Glühen an der Luft in das Oxyduloxyd Co_3O_4, bei Weißglut in Kobaltoxydul CoO übergeht.

Das Hydroxyd $Co_2(OH)_6$ scheidet sich beim Einleiten von Chlor in die mit Natronlauge versetzte Lösung eines Kobaltosalzes als brauner Niederschlag aus.

Beim Behandeln des Hydroxyds mit konzentrierter Schwefel- oder Salzsäure erhält man stets das betreffende Kobaltosalz.

Mit Ammoniak vermag das Kobalt eine Reihe eigentümlicher Verbindungen zu bilden, in denen es in der Oxydstufe enthalten ist. Die Struktur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt. Hierher gehören unter anderem die Roseokobalt-, Purpureokobalt- und Luteokobaltverbindungen. Von diesen Salzen eignet sich besonders das unter dem Namen Erdmanns Salz bekannte Präparat $[Co_2(NH_3)_4(NO_2)_8K_2]$ zur Herstellung eines Abschwächers für Silberbilder, welcher in ähnlicher Weise wie Ammoniumpersulfat wirkt. Zur Herstellung desselben werden 0,25 g in 50 ccm Wasser gelöst und 50 ccm 15prozentige Schwefelsäure zugesetzt (Harry E. Smith[1]).

Die Kobaltisalze sind analog den Ferrisalzen und Manganisalzen lichtempfindlich, insbesondere gilt dies für die organischen Salze. Einige derselben lassen sich zur Herstellung photographischer Kopien verwenden.

Die Gebrüder Lumière[2]) in Lyon stellen zu diesem Behufe durch Fällung eines Kobaltoxydulsalzes mit Natriumsuperoxyd Kobaltoxydhydrat her, dasselbe wird mit warmem Wasser gewaschen, dann gesammelt und mit einer gesättigten Oxalsäurelösung behandelt. Nach einigen Stunden wird die resultierende grüne Lösung zur Sensibilisierung von gelatiniertem Papier benutzt. Die Papiere werden im Dunkeln getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die Reduktion des Kobaltoxydsalzes geht sehr schnell von statten, das Papier kopiert infolgedessen viel rascher als eines der gebräuchlichen Silberdruckpapiere.

Man behandelt es mit einer fünfprozentigen Lösung von rotem Blutlaugensalz in Wasser, wäscht gründlich aus und führt sodann das hellrote schwache Bild von Kobalteisenzyanid mittels Schwefelkaliumlösung in

1) The Phot. Journ. 1905, Bd. 45, S. 185.

2) Phot. Arch. 1893, S. 217; Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 60, und 1894, S. 203.

schwarzes Schwefelkobalt über. Die Abdrücke sind billig herzustellen und sehr beständig.

Auch das zitronen- und das weinsaure Kobaltoxyd sind lichtempfindlich[1]), ferner Ferrizyankobalti- und -kobaltoniederschläge.

Nickel.

Symb. = Ni. Atomgewicht 58,68 (58,7).

Findet sich in der Natur als Nickelglanz ($NiAs_2NiS_2$), Kupfernickel (Arsennickel) und neben Kobalt im Meteoreisen. Es hat das spezifische Gewicht 8,8 und ist ein weißes, sehr glänzendes, hartes Metall, welches sich hämmern läßt und vom Magnet angezogen wird. Es ist schwer schmelzbar (Schmelzpunkt 1450 ° C) und zeigt einige dem Eisen im allgemeinen ähnliche Eigenschaften, ist aber gegenüber dem Einfluß von Luft und Feuchtigkeit weit widerstandsfähiger als jenes; von Salz- und Schwefelsäure wird es nur schwer angegriffen, von Salpetersäure leicht gelöst.

Die Verbindungen des Nickels sind vorherrschend Oxydulverbindungen. Das Nickeloxyd Ni_2O_3 bildet keine entsprechenden Salze.

Das metallische Nickel findet in den photomechanischen Druckverfahren Verwendung zur Herstellung von Anoden für galvanische Vernicklung von Druckplatten; insbesondere Zinkklischees werden durch Vernickeln widerstandsfähiger gemacht. Klischees aus reinem Nickel halten eine außerordentlich große Zahl von Drucken aus[2]).

Es findet ferner Verwendung zur Herstellung von verschiedenen Gebrauchsgegenständen und von Legierungen, z. B. Neusilber (Argentan), welches aus 50 Cu, 25 Zn und 25 Ni besteht, eine weiße Farbe besitzt und zur Herstellung von Blech, Draht usw. verwendet wird.

Nickeloxydul (Nickelmonoxyd) NiO, Mol.-Gew. 74,7, entsteht beim Erhitzen des Karbonats oder Nitrats unter Luftabschluß und bildet grauschwarze, metallglänzende Körner. Es geht an der Luft erhitzt in Nickeloxyd Ni_2O_3 über. Durch Ammoniak aus Nickelnitrat auf Papier niedergeschlagenes Nickeloxydul schwärzt sich im Licht insbesondere unter Einwirkung der blauvioletten Strahlen[3]).

Aus Nickelsalzlösungen fällt Kalilauge einen hellgrünen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$, Mol.-Gew. 92,7, welches in Ammoniak ähnlich dem Cuprohydroxyd mit blauer Farbe löslich ist.

Das Nickeloxydul bildet eine Reihe von Salzen, welche im wasserhaltigen Zustand grün, im wasserfreien gelb gefärbt und sehr beständig sind. Zu den löslichen Salzen gehört das Chlorür, Nitrat und Sulfat, während das Karbonat, Phosphat und Borat unlöslich sind. Die Nickelverbindungen geben mit Borax geschmolzen eine rötliche Perle. Die Lösungen der Salze werden von Kalilauge apfelgrün gefällt, dieser Niederschlag von $Ni(OH)_2$ löst sich nicht in überschüssiger Kalilauge, wohl aber in Ammoniak mit blauer

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1900, S. 131.
2) Papier-Ztg. 1895, S. 2870.
3) Hunt, Researches on Light 1854, S. 182.

Farbe. Kohlensaure Alkalien erzeugen in den Lösungen der Nickelsalze einen hellgrünen Niederschlag von basischem Nickelkarbonat, welcher im Ueberschuß von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat mit blauer Farbe löslich ist. Gelbes Blutlaugensalz erzeugt einen hellgrünen, rotes Blutlaugensalz einen lichtbraunen Niederschlag.

Nickelchlorür (Chlornickel) $NiCl_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 237,7, entsteht, wenn Nickel in Salpetersalzsäure gelöst wird. Grüne Kristalle, welche beim Erhitzen Wasser verlieren und gelb werden. Eine Lösung von 1 Teil Nickelchlorür in 10 Teilen Wasser kann zum Grünfärben von mit dem Bleiverstärker behandelten Bromsilbergelatinebildern dienen, ferner können solche Lösungen als Lichtfilter für mikrophotographische Zwecke verwendet werden.

Nickeljodür (Jodnickel) NiJ_2, Mol.-Gew. 312,5, entsteht, wenn Nickelpulver im Joddampf erhitzt wird — glänzende, schwarzgrüne Blättchen, in Wasser mit grüner Farbe löslich.

Nickelsulfat (schwefelsaures Nickeloxydul) $NiSO_4 + 7H_2O$, Mol.-Gew. 280,7. Durch Lösen von Nickel in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure und Kristallisierenlassen wird es in Form dunkelgrüner, rhombischer Kristalle erhalten, welche in Alkohol unlöslich sind, sich in Wasser aber leicht mit grüner Farbe lösen, beim Erhitzen ihr Kristallwasser verlieren und unter dem Einfluß des Lichtes ihre Kristallform ändern (Mitscherlich[1]).

Mit Alkalisulfaten erhält man aus wässerigen Lösungen grüne Doppelsalze, welche der Formel $NiSO_4 \cdot \overset{I}{M}_2SO_4 + 6H_2O$ entsprechen.

Gegen überschüssiges Ammoniak verhält sich eine Nickelsulfatlösung ähnlich wie eine Cuprosulfatlösung; man erhält eine blaue Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydulammoniak $NiSO_4 \cdot 2NH_3$, welche beim Verdunstenlassen dunkelblaue Kristalle liefert.

Das Nickelsulfat, wird ebenso wie die Doppelsalze zu galvanostegischen Zwecken verwendet.

Für Zinkklischees eignet sich nach Volkmer[2]) folgendes Vernicklungsbad: Nickelsulfat 5 Teile, Salmiak 1 — 1½ Teile und Wasser 45 Teile.

Nickelsulfür NiS, Mol.-Gew. 90,7, wird aus den Lösungen der Nickelsalze durch Schwefelammonium als schwarzbrauner Niederschlag gefällt.

Gruppe des Chrom.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

Chrom.

Symb. = Cr. Atomgewicht 52,0.

Das Chrom ist in der Natur nicht sehr verbreitet; das wichtigste Erz zur Gewinnung von Chrompräparaten ist der Chromeisenstein $Cr_2O_3 \cdot FeO$. Die Verbindungen des Chroms sind

1) Poggendorfs Ann., Bd. 6, S. 19.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 278.

gefärbt und finden daher auch vielfach als Farbmaterialien Verwendung. Das Metall wird durch Glühen eines Gemenges von Chromchlorid mit Natrium als graues, kristallinisches Pulver erhalten, welches sehr hart und spröde ist und vom Magnet angezogen wird. Der Schmelzpunkt des Chroms ist 2000 ° C, sein spezifisches Gewicht 5,9.

Mit Sauerstoff verbindet es sich in mehreren Verhältnissen, von diesen Verbindungen sind das Monoxyd CrO und das Sesquioxyd Cr_2O_3 Basen, welche den Oxyden des Eisens entsprechen und wie diese sich untereinander zu einem Oxyduloxyd Cr_3O_4 verbinden.

Das Chromtrioxyd CrO_3 ist das Anhydrid einer Säure, der Chromsäure, welche gefärbte Salze bildet.

Chromoverbindungen.

Die Verbindungen dieser Reihe sind, da dieselben mit Begierde Sauerstoff aufnehmen und in Chromiverbindungen übergehen, nur wenig bekannt. Die Chromosalze (Chromoxydulsalze) haben eine weiße, blaue oder rote Farbe, sind wenig oder gar nicht löslich und wirken als kräftige Reduktionsmittel. Sie werden aus ihren Lösungen durch Kalilauge als gelbes Chromohydroxyd gefällt. Ammoniak gibt einen blauen Niederschlag, welcher an der Luft rasch grün wird. Schwefelkalium fällt schwarzes Chromosulfid, gelbes Blutlaugensalz gibt einen hellgrünen Niederschlag.

Chromochlorid $CrCl_2$, Mol.-Gew. 123, wird durch Ueberleiten von Wasserstoff über erwärmtes Chromichlorid erhalten. Weiße Masse, in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Wenn man zu einer Lösung von Chromochlorid Kalilauge setzt, fällt ein gelber Niederschlag von Chromohydroxyd $Cr(OH)_2$ heraus, welches sich leicht oxydiert und beim Erhitzen im Chromoxyd, Wasserstoff und Wasser zerfällt. Schwefelammonium fällt aus Chromosalzlösungen schwarzes Chromosulfid (Chromsulfür) CrS.

Chromiverbindungen.

Ammoniak fällt aus der Lösung eines Chromisalzes grünes Chromihydroxyd $Cr(OH)_3$, Mol.-Gew. 103, welches beim Erhitzen unter Wasserverlust in Chromioxyd (Chromoxyd, Chromsesquioxyd) Cr_2O_3, Mol.-Gew. 152, übergeht. Dasselbe bildet ein grünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches die Eigenschaft besitzt, Glasflüsse, denen es zugesetzt wird, grün zu färben, und deshalb zum Färben des Glases und in der Porzellanmalerei Verwendung findet. Ein Gemenge von Chromioxyd und Hydroxyd von der Zusammensetzung $Cr_4O_3(OH)_6 = Cr_2O_3 + 2Cr(OH)_3$ (Scheurer-Kestner) erhält man, wenn man Kaliumbichromat mit Bortrioxyd gemengt glüht und die Masse mit Wasser auslaugt, als prachtvoll feuriggrünes Pulver, welches unter dem Namen Chromgrün (Guignets Grün) an Stelle des giftigen Schweinfurtergrüns als Maler- und Druckfarbe verwendet wird. Das Chromgrün kann durch Einführung von Tonerde beliebig nüanciert werden. Armendon

stellt Chromgrün durch Erhitzen eines Gemenges von kristallisiertem Ammoniumphosphat und Kaliumbichromat auf 200 ° C und Auslaugen der Masse mit Wasser dar.

Die Chromisalze (Chromoxydsalze) haben eine grüne oder violette Farbe. Die konzentrierten Lösungen derselben sind entweder tiefrot oder grün gefärbt. Die löslichen Chromisalze reagieren sauer und besitzen einen herben, zusammenziehenden Geschmack.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Chromisalze blaugrünes Chromihydroxyd, welches im Ueberschuß des Fällungsmittels löslich ist, sich aber beim Erhitzen der grünen Lösung wiederum abscheidet; desgleichen wird es aus der alkalischen Lösung auf Zusatz von Chlorammonium ausgeschieden, durch Bleisuperoxyd aber in Chromsäure verwandelt; auf Zusatz von Essigsäure bis zur neutralen Reaktion entsteht sodann ein gelber Niederschlag von Bleichromat. Ammoniak fällt Chromisalzlösungen und gibt einen im Ueberschuß des Fällungsmittels mit roter Farbe löslichen Niederschlag, welcher beim Erhitzen wieder ausgeschieden wird.

Chromichlorid $CrCl_3$, Mol.-Gew. 158,5, wird dargestellt durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Cr_2O_3 und Kohle. Violette, in Wasser schwer lösliche schuppenförmige Kristalle.

Chromisulfat (schwefelsaures Chromoxyd) $Cr_2(SO_4)_3$, Mol.-Gew. 392, erhält man durch Auflösen des Hydroxyds in Schwefelsäure, es kristallisiert in kleinen blauvioletten Oktaedern, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung wird beim Erhitzen grün, indem Chromschwefelsäure und Schwefelsäure entstehen. Bei längerem Stehen geht die grüne Farbe wieder in die normale violette der Lösung über. Aehnlich verhalten sich auch andere Chromisalze.

Eine reingrüne Lösung, welche beim Stehen nicht mehr violett wird, erhält man durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Wasser mit jener Menge Schwefelsäure, welche eben zur Lösung nötig ist, so daß ein Ueberschuß von Chromoxydhydrat und daher ein basisches Salz vorhanden ist. Eine solche Lösung wirkt stärker gerbend auf Gelatine als das normale Salz (Lumière[1]).

Mit den Alkalisulfaten bildet das Chromisulfat Doppelsalze, die Chromalaune, von denen der Kaliumchromalaun (Chromalaun) $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 + 24H_2O$, Mol.-Gew. 998, in der Photographie und den photomechanischen Druckverfahren Verwendung findet.

Derselbe wird dargestellt, indem man eine Schwefelsäure enthaltende Lösung von Kaliumbichromat mit Alkohol versetzt, dabei färbt sich die Flüssigkeit grün, der Alkohol wird oxydiert und man erhält beim Eindampfen und Stehenlassen der Lösung dunkelviolette Oktaeder von Chromalaun, welche in Wasser im Verhältnis von 1 : 7 löslich sind.

Chromalaun wirkt auf Gelatine stark gerbend, wodurch dieselbe ihre Quellfähigkeit verliert. Er findet deshalb als Bestandteil von

1) Revue Suisse Photogr. 1909, S. 354.

Fixierbädern für kräuselnde Platten (siehe Seite 76), ferner in der Chromatphotographie, sowie zum Härten von Emulsionen Anwendung. (Ein halbes Prozent des Gewichtes an Gelatine erhöht den Schmelzpunkt einer Emulsion um 7° — Burton.) Das Maximum der Gerbung wird bei einem Gehalt von 3,3—3,5 % Cr_2O_3 vom Gewicht der Gelatine erreicht (Lumière und Seyewetz). Gelatinechromalaunlösung wird als Unterguß für Gelatineplatten, um das Kräuseln zu verhindern, verwendet.

H. W. Vogel empfiehlt zu diesem Zwecke Gelatine 1 Teil in Wasser 300 Teile zu lösen und die filtrierte warme Lösung mit Chromalaunlösung (1 : 50) 5 Teile zu versetzen. Ein Zusatz von etwas Karbolsäure macht die Lösung wochenlang haltbar. Behrold[1]) beschreibt ein Verfahren mit Chromalaun zum Ablösen der Schicht von Gelatinenegativen, für welchen Zweck jedoch das einfachere und sicherer arbeitende Verfahren mit Formaldehyd (siehe dieses) vorzuziehen ist.

Der Chromalaun des Handels enthält häufig Schwefelsäure, was seiner Verwendung zum genannten Zwecke hinderlich ist. Man bereitet sich nach Burton[2]) eine für photographische Zwecke geeignete Chromalaunlösung, wenn man einer wässerigen Chromalaunlösung Ammoniak bis zur Niederschlagbildung zufügt und filtriert. Namias[3]) kocht die neutralisierte Lösung, wobei dieselbe aus dem Niederschlage Chromoxyd aufnimmt und basisch wird.

Chromsäureverbindungen.

Wird Chromoxyd mit Salpeter und Pottasche geschmolzen, so erhält man eine gelbe Schmelze, welche sich in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löst und Kaliumchromat enthält.

Die den Chromaten zugrunde liegende Säure, die Chromsäure H_2CrO_4, ist nur in wässeriger Lösung bekannt, da sie ähnlich der Kohlensäure beim Ausscheiden sogleich in Wasser und das Anhydrid CrO_3 zerfällt. Die Chromsäure bildet keine sauren Salze, wohl aber außer den normalen Salzen $\overset{II}{M}CrO_4$ noch Polychromate, welche sich von den Polychromsäuren ableiten, die im freien Zustand nicht existieren, aber durch Kondensation mehrerer Chromsäuremoleküle entstanden gedacht werden können.

K_2CrO_3	$K_2Cr_2O_7$	$K_2Cr_3O_{10}$ usw.
Kaliumchromat	Kaliumdichromat	Kaliumtrichromat

Die Chromate sind zumeist gelb oder orange gefärbt; in Wasser sind nur wenige löslich, beim Glühen werden sie zersetzt. Aus den Lösungen der Chromate in Wasser fällen Bleisalze einen gelben Niederschlag von Bleichromat, welcher in Kalilauge löslich ist und durch Säuren aus dieser Lösung wieder ausgeschieden wird. Silbernitrat fällt rotes Silberchromat und Quecksilbernitrat ziegelrotes Merkurochromat. Eine charakteristische Reaktion auf die Gegenwart von Chromsäure ist folgende: Gibt man zu einer verdünnten sauren Wasserstoffsuperoxydlösung etwas Aether und die zu prüfende

1) Phot. Mitt. 1895, Bd. 31, S. 305.
2) Phot. Arch. 1888, S. 155.
3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 430.

Lösung, so tritt bei Gegenwart von Chromaten eine Blaufärbung des Aethers infolge Bildung von Ueberchromsäure ein.

Die Chromsäure bildet Chloranhydride, z. B. das Chromylchlorid (Chromoxychlorid) CrO_2Cl_2, Mol.-Gew. 155, welches beim Erhitzen von Kaliumbichromat mit Kochsalz und Schwefelsäure entsteht. Dieser Körper stellt eine blutrote Flüssigkeit dar, welche an der Luft stark raucht. Durch Ueberleiten von Wasserstoff über das erwärmte Präparat und Verbrennen des mit den Dämpfen geschwängerten Wasserstoffgases mit Sauerstoff im Linnemannschen Gebläse erhält man ein sehr aktinisches weißes Licht (Chromchloridlicht von Monckhoven).

Chromtrioxyd (Chromsäureanhydrid) CrO_3, Mol.-Gew. 100, wird dargestellt, indem man 300 g Kaliumbichromat mit 500 ccm Wasser und 420 ccm konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, bis dasselbe gelöst ist, und nun langsam abkühlen läßt. Nach Verlauf einiger Stunden kann das auskristallisierte Kaliumbisulfat von der Mutterlauge getrennt werden; man wäscht mit sehr wenig Wasser nach, dampft etwas ein und setzt dann dem Filtrat bei 80—90 ° C 100 ccm Schwefelsäure und so viel Wasser zu, daß das ausgeschiedene Chromtrioxyd eben wieder gelöst wird. Man läßt 10—12 Stunden stehen, gießt die Mutterlauge von den Chromtrioxydkristallen ab, dampft von neuem ein usw. Das Chromtrioxyd wird auf eine poröse Tonplatte gebracht, zuletzt mit reiner Salpetersäure gewaschen und in einer Porzellanschale getrocknet.

Das Chromtrioxyd bildet dunkelkarminrote, lange nadelförmige Kristalle, welche sich leicht in Wasser, verdünntem Alkohol, Aether, Essigsäure, Schwefel- und Salpetersäure lösen. Chromtrioxyd wird beim Erhitzen auf 250 ° C. dunkel gefärbt, indem es sich unter Sauerstoffabgabe in Cr_2O_3 verwandelt:

$$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3.$$

Es wirkt stark oxydierend und zerstört organische Stoffe. Mit starkem Alkohol übergossen verpufft es, mit Salzsäure gibt es Chlor, mit Schwefelsäure erhitzt wird Sauerstoff frei.

Die Chromsäure besitzt die Eigenschaft, Leim auch im Dunkeln unlöslich zu machen. Sie wird in wässeriger Lösung (1 : 20) als Aetzflüssigkeit in der Zinkotypie angewendet, dient ferner als Zusatz zur Präparationsflüssigkeit bei verschiedenen Chromatkopierprozessen, insbesondere im Kupferemailverfahren, wo sie sehr vorteilhaft wirkt, endlich bei Herstellung hart kopierender Aristo- und Zelloidinpapiere (Valenta[1]).

Die Eigenschaft der Chromsäure, feinverteiltes Silber anzugreifen, während Bromsilber intakt bleibt, kann zur Herstellung von seitenverkehrten Duplikatnegativen benutzt werden[2]). Zu diesem Behufe wird eine Platte mit dem Originalnegativ in Kontakt gebracht und belichtet, das entwickelte, nicht fixierte Bromsilberbild mit Chromsäurelösung (1 Teil Kaliumbichromat, 5 Teile Salpetersäure, 100 Teile

1) Phot. Korresp. 1895, S. 378, und 1897, S. 436.
2) Eders Handb. d. Phot. 1903, III. Teil, S. 599.

Wasser) behandelt, gewaschen, dann mit einer zweiprozentigen Ammoniaklösung, welche 2 % Bromammonium enthält, behandelt, abermals gewaschen, belichtet und mittels Oxalatentwickler das Bild hervorgerufen bzw. geschwärzt. Chromsäure wird zum Abschwächen von Silbernegativen benutzt. Zu diesem Zwecke verwendet man eine Lösung von 4 g Kaliumbichromat in 1000 ccm Wasser, welche mit 40 ccm Salpetersäure versetzt wurde (J. B. Woodgard[1]).

Kaliumchromat (Kaliummonochromat, einfach chromsaures Kalium, gelbes chromsaures Kali) K_2CrO_4, Mol.-Gew. 194,2, wird dargestellt, wenn man eine Lösung von Kaliumbichromat, $K_2Cr_2O_7$, mit Pottasche neutralisiert und zur Kristallisation eindampft. Zitronengelbe Kristalle, in Wasser leicht mit gelber Farbe löslich (100 Teile Wasser lösen bei 10 ° C 60,92 Teile, bei 50 ° C 69 Teile und bei 100 ° C 79,1 Teile), in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung reagiert alkalisch und wird beim Verdampfen teilweise zersetzt. Zusatz von Säuren bewirkt das Entstehen von Bichromat. Wässerige Lösungen von Kaliummonochromat werden als Lichtfilter verwendet. Das Salz wird als klarhaltender Zusatz beim Entwickeln ankopierter Bilder auf Aristopapier mit Pyro-Weinsäure benutzt.

Kaliumbichromat (Kaliumdichromat, doppeltchromsaures Kalium, rotes chromsaures Kali) $K_2Cr_2O_7$, Mol.-Gew. 294,2, wird im großen dargestellt, indem man gepulverten Chromeisenstein mit gebranntem Kalk in Flammöfen glüht. Das hierbei entstehende Kalziumchromat wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt, wobei es in Kalziumbichromat übergeht, welches durch Versetzen mit den nötigen Mengen Pottasche in Kaliumbichromat übergeführt wird.

Große orangerote Kristalle, welche sich in Wasser mit orangegelber Farbe lösen (100 Teile Wasser lösen bei 10 ° C 8,5 Teile, bei 20 ° C etwa 10 Teile und bei 100 ° C 102 Teile), die Lösung reagiert sauer. Kaliumbichromat ist in Alkohol unlöslich. Die wässerige Lösung ist giftig und wirkt ätzend.

Beim Erhitzen schmilzt es unverändert, erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt es sich in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff. Mit Schwefelsäure erwärmt entweicht Sauerstoff und es entsteht Chromalaun. Mit Kochsalz und rauchender Schwefelsäure wird Chromylchlorid (siehe Seite 199), welches mit Wasser Chromtrioxyd und HCl liefert, gebildet.

Erhitzt man Kaliumbichromat (3 Teile) kurze Zeit mit Salzsäure (4 Teile), so kristallisiert beim Erkalten das Kalisalz der Chlorchromsäure $CrO_2 <^{Cl}_{OH}$ in roten flachen Kristallen aus.

Beim Auflösen von Kaliumbichromat in Salpetersäure entstehen Kaliumtrichromat und Kaliumtetrachromat.

Das Kaliumbichromat findet ebenso wie das Natrium- und Ammoniumbichromat Verwendung in der Chromatphotographie (siehe

1) Wiener Phot. Mitt. 1915, S. 312.

unten), es dient ferner zur Zerstörung des Schleiers bei Gelatineemulsionstrockenplatten. Die schleierigen Platten werden in einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat in 100—150 Teilen Wasser und 3 Teilen Salzsäure oder Schwefelsäure gebadet, gewaschen und getrocknet, durch welche Behandlung sie zwar schleierfrei, jedoch sehr unempfindlich werden (Eder[1]). In Bromsilbergelatineemulsionen erhöht es die Klarheit, drückt aber meistens die Empfindlichkeit. Eder empfiehlt als Zusatz zur fertigen Emulsion behufs Erlangung klar arbeitender Platten auf je 500 ccm 16 Tropfen einer Lösung von 1 Teil Kaliumbichromat, 1 Teil Kaliumbromid, 150 Teilen Wasser und 7 Teilen Schwefelsäure. In Chlorsilbergelatineemulsionen mit überschüssigem Silbernitrat wirkt es derartig, daß bei den mittels solchen Emulsionen hergestellten Kopierpapieren die Empfindlichkeit gedrückt bzw. die Kopierzeit verlängert und zugleich die Gradation wesentlich verkürzt wird (Valenta[2]). Eine kaliumbichromathaltige Fixiernatronlösung wirkt abschwächend auf Silberbilder.

Durch Behandeln des Silberbildes mit einer Mischung von Kaliumbichromat (1), Salzsäure (3), Alaun (5) und Wasser (100 bis 150) kann dasselbe vollständig gebleicht werden. Wäscht man nun gut aus und behandelt bei Tageslicht mit einem verdünnten Entwickler, so kann man die Entwicklung im geeigneten Moment unterbrechen und das Bild fixieren. Auf diese Art ist es möglich, zu harte Negative auszugleichen (Eder[3]).

Eine 0,5 prozentige Lösung als Vorbad vor der Entwicklung von Halogensilberentwicklungspapieren verwendet, bewirkt das Zustandekommen weicher Bilder (J. Stergy[4]).

Als Zusatz zur Präparation von Zyanotyppapier wurde es von G. Brown[5]) empfohlen.

Natriumchromat (chromsaures Natrium) $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, Mol.-Gew. 342. Ist leichter in Wasser löslich und kristallisiert daher schwerer als das Kaliumsalz, mit dem es viele Aehnlichkeit hat.

Natriumbichromat (Natriumdichromat, doppeltchromsaures Natrium) $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$, Mol.-Gew. 298, kristallisiert in dünnen orangeroten Prismen; es ist sehr leicht in Wasser löslich und findet in der Chromatphotographie, sowie in den photomechanischen Druckverfahren an Stelle des Kalium- und Ammoniumsalzes Verwendung, wo es sich um die Herstellung starker Bichromatlösungen handelt.

Das Salz wird heute in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht und Husnik empfiehlt es für sämtliche Verfahren, wo Chromsalze zur Verwendung kommen.

Ammoniumchromat (chromsaures Ammonium, Ammoniummonochromat) $(NH_4)_2CrO_4$, Mol.-Gew. 152. Gelbe,

1) Handb. d. Phot. 1890, III. Teil, S. 49.
2) Siehe l. c.
3) Handb. d. Phot. 1890, III. Teil, S. 329.
4) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1904, S. 402.
5) Phot. Chronik 1900, S. 64.

in Wasser leicht lösliche, luftbeständige, nadelförmige Kristalle, welche beim Stehen an der Luft Ammoniak abgeben. Erhitzt, verbrennt es unter Hinterlassung von Chromoxyd. Die Lösung reagiert alkalisch und greift die Gelatineschichten an.

Ammoniumbichromat (Ammoniumdichromat, doppeltchromsaures Ammonium) $(NH_4)_2Cr_2O_7$, Mol.-Gew. 252, bildet gelbrote, luftbeständige Kristalle, welche beim Erhitzen unter Feuererscheinung in Stickstoff, Chromoxyd und Wasser zerfallen. Das Salz ist in 4 Teilen Wasser löslich. Bei der Belichtung von Ammoniumbichromat in Gegenwart organischer Substanzen entsteht Cr_2O_3 und Ammoniumchromat, welches in Verbindung mit Gelatine ebenso lichtempfindlich als das Bichromat ist und in Chromoxyd übergeht, während Ammoniak entweicht. Das Ammoniumbichromat findet mehrfach Anwendung in der Chromatphotographie (siehe diese). Es wirkt, der Zyanotypiepräparation zugesetzt, konservierend und erhöht die Haltbarkeit des Zyanotyppapieres (Valenta[1]).

E. Valenta[2]) empfiehlt Ammoniumbichromat als Zusatz zu Chlorsilberkollodiumemulsionen. H. Wade[3]) verwendet es bei Herstellung von Salzpapier, um dasselbe brillanter kopieren zu machen. G. H. Moss empfiehlt es zu dem gleichen Zweck[4]) und A. Lainer verwendete Chromatzusätze im gleichen Sinne bei der Präparation von Platinpapier[5]). Mischungen von Chromatlösungen (Ammoniumbichromat, Kaliumbichromat) mit Fixiernatron geben sehr gute Abschwächer für Papierbilder (Pabst[6])).

Kaliumammoniumchromat $K_2CrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4$ wird in Form gelber, leicht löslicher, nadelförmiger Kristalle erhalten, wenn man eine mit Ammoniak gesättigte Lösung von Kaliumbichromat stark abkühlt. Es gibt in der Wärme leicht Ammoniak ab und verliert selbst bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak.

Lösungen von Kaliumbichromat, welche mit so viel Ammoniak versetzt wurden, daß sie eine lichtgelbe Farbe zeigen, enthalten das Doppelsalz und reagieren stark alkalisch; sie werden zum Sensibilisieren des photographischen Umdruckpapieres verwendet. Für Pigmentdruck ist Kaliumammoniumchromat nicht verwendbar, da es infolge alkalischer Reaktion der Lösung dünne Gelatineschichten angreift und das Bild körnig und rauh macht, ein geringer Zusatz von Ammoniak zur Kaliumbichromatlösung wirkt aber auch hier günstig.

In der Chromatphotographie wurden ferner versucht zu verwenden Lithiumammoniumchromat und Magnesiumammoniumchromat, das erstere hat gar keine Vorteile vor dem Kaliumdoppelsalz, das letztere gibt das Ammoniak weniger leicht ab.

Kaliumchromatchlorid (chromsaures Chlorkalium) CrO_2OKCl, Mol.-Gew. 174,6, bildet rote, flache Prismen, welche

1) Phot. Korresp., Bd. 52, 1915, S. 217.
2) Phot. Korresp. 1895, S. 378.
3) Phot. News, April 1895, S. 253.
4) Brit. Journ. of Photogr. 1895, S. 507.
5) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 287.
6) Phot. Korresp. 1895, S. 384.

sich in Wasser lösen. Mit Gelatine zersetzt es sich rasch unter Bildung von Chromoxyd.

Von den Chromaten der Erdalkalimetalle ist das Kalziumbichromat $CaCr_2O_7 + 3H_2O$, welches in kleinen gelbroten Schuppen kristallisiert, und das Kalziumchromat $CaCrO_4 + 2H_2O$ zu erwähnen. Eine Lösung von Kalziumbichromat dient bei Herstellung von Chlorchromozitratemulsionen (Valenta, a. a. O.). Das in Wasser unlösliche wasserfreie Kalziumchromat und das Bariumsalz (Steinbühlergelb, gelbes Ultramarin) werden als Pigmentfarben verwendet.

Die Chromate der Schwermetalle sind fast alle in Wasser schwer löslich oder unlöslich. Sie dienen zum Teil als wichtige Druckfarben für graphische Zwecke.

Zinkchromat (chromsaures Zink) $ZnCrO_4$, Mol.-Gew. 181,4, wird als gelber Niederschlag durch Fällen eines Zinksalzes mit Kaliumchromat erhalten. Es dient im reinen Zustand oder mit Schwerspatpulver, Talk, Zinkweiß, Bleiweiß usw. versetzt als Maler, und Druckfarbe. Das basische Salz $2Zn_2(OH)_2CrO_4 + H_2O$ führt als Farbe den Namen Zinkgelb.

Bleichromat (chromsaures Blei, Chromblei, Chromgelb) $PbCrO_4$, Mol.-Gew. 323,1, wird aus der Lösung eines Bleisalzes durch Kaliumchromat als gelber, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag, welcher sich in Kalilauge leicht löst, gefällt. Sowohl dieses, als auch basische Bleichromate (Chromorange, Chromrot) werden als Maler- und Druckfarben verwendet. Chromgelb findet ausgedehnte Anwendung im Dreifarbendruck. Mischungen von Chromgelb mit Berlinerblau werden unter dem Namen Permanentgrün, Seidengrün als Druckfarben in der Chromolithographie benutzt. Chromgelb und Zinnober geben gemischt eine orange Druckfarbe, welche mit dem Namen Aurora bezeichnet wird. Chromgelb und Chromorange werden häufig mit Schwerspat, Bleisulfat, Gips, Kreide usw. verfälscht und durch gleichzeitigen Zusatz von Teerfarbstoffen bzw. deren Farblacken geschönt.

Bleibichromat $PbCr_2O_7$, Mol.-Gew. 423,1, wie es durch Behandeln von Bleichromat mit Chromsäure erhalten wird, bildet ziegelrote feine Nadeln. Das als Druckfarbe dienende Chromrot (Chromzinnober) wird durch Eintragen von Bleichromat in schmelzenden Salpeter erhalten.

Prüfung. Zur Nachweisung einer Verfälschung genügt es für die Praxis, bei Untersuchung von Chromrot oder Chromgelb bzw. Chromorange festzustellen, daß das fragliche Präparat weder Schwerspat noch Gips oder Kreide enthält[1]), welche Produkte beim Behandeln mit Kalilauge zurückbleiben, und daß es nicht „geschönt" wurde. Zu letzterem Zwecke wird eine Probe mit Wasser, eine andere mit Wasser, welches einige Tropfen Ammoniak enthält, und

---

1) H. Amsel, Zeitschr. f. angew. Chemie 1896, S. 614—618.

eine weitere mit Alkohol geschüttelt. Dabei darf keinerlei lebhafte Färbung der Flüssigkeiten auftreten, Rotfärbung und Fluoreszenz beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak deuten auf Anwesenheit von Fluoreszeinderivaten (Eosin, Erythrosin u. dgl.).

Zum Nachweis von Chromgelb in Papieren tränkt man dieselben mit Alkohol von 90 % und setzt nach dem Abgießen des Alkoholüberschusses einige Tropfen HNO_3 zu. Gegenwart von Bleichromat gibt sich durch Aldehydgeruch und Grünfärbung des Papieres (Cr_2O_3) kund. Blei kann nach dem Verdünnen mit Wasser in der Nitratlösung mit Jodkalium nachgewiesen werden (J. Wolf[1]).

1) Rev. intern. falsific., Bd. 10, S. 134—135.

Wir haben bisher bereits eine größere Anzahl von Pigmentfarbstoffen kennen gelernt, welche zu Druckzwecken Verwendung finden. Da es für denjenigen, welcher sich mit den verschiedenen photomechanischen Reproduktionsverfahren und insbesondere mit Farbendruck beschäftigt, von Interesse sein dürfte, das Verhalten der gebräuchlichen Mineralfarben gegen einige Reagenzien zu kennen, wodurch eine einfache Unterscheidung und Erkennung ermöglicht wird, gebe ich in folgenden Tabellen eine Uebersicht über die gebräuchlichsten mineralischen Pigmentfarben wieder.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Schwefelammonium	Glühen
			I. Weiße Farben[1]).			
1. Bleiweiß, g.[2]), $2PbCO_3$, $Pb(OH)_2$	heiß lösl., Entwicklung von CO_2, kalt. Niederschlag von $PbCl_2$	lösl., CO_2-Entwicklung	löslich	—	schwarz	gelb, auf Kohle (Reduktionsflamme) met. Pb
2. Zinkweiß ZnO	löslich	löslich	löslich	löslich	unverändert	gelb, kalt weiß
3. Schwerspat, Blanc fixe $BaSO_4$	—	—	—	—	unverändert	auf Kohle (Red.-Fl.): BaS, dann mit HCl befeuchtet: H_2S
4. Kreide $CaCO_3$	lösl., CO_2-Entwicklung	löslich CO_2-Entwicklung	—	—	unverändert	weiß: CaO löscht sich mit H_2O, alkal. Reaktion
5. Gips $CaSO_4$	etwas lösl.	etwas löslich	—	—	unverändert	auf Kohle (Red.-Fl.) CaS
6. Lithopone $BaSO_4 + ZnS$	z. Teil lösl., Entwicklung von H_2S: weißer Rückstand	zum Teil löslich; weißer Rückstand	—	—	keine Veränderung	gelblich, beim Erkalten weiß

1) Chemiker-Kalender von Biedermann 1919, II. Teil. 2) bedeutet giftig.

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Schwefelammonium	Glühen
			II. Gelbe Farben.			
1. Chromgelb, Chromorange, g., $PbCrO_3$	lösl., Lösung wird auf Zus. v. Alkohol u. Kochengrün, weißer Niederschlag, in viel heißem Wasser löslich	gelbrote Lösung	löslich, orange	löslich, gelb, weißer Rückstand	schwarz	rotbraune Schmelze. Auf Kohle (Reduktionsflamme): Pb
2. Gelbes Ultramarin $BaCrO_4$	lösl., mit H_2SO_4 weißer Niederschlag	löslich, gelb	—	—	unverändert	färbt Reduktionsflamme grün
3. Kasselergelb, g., $5PbO$, $PbCl_2$	löslich, weißer Rückstand	löslich, weißer Niederschlag $PbCl_2$	löslich	—	schwarz	auf Kohle (Reduktionsflamme): Pb
4. Gelber Ocker, Ton + $Fe_2(OH)_6$	lösl., gelb, weißer Rückstand	lösl., gelb, weißer Rückstand	—	—	—	braunrot
5. Operment, Rauschgelb, g., As_2S_3	—	—	lösl., mit Säuren gelber Niederschlag	teilweise löslich	gelbe Lösung	weiße Dämpfe, Knoblauchgeruch
6. Neapelgelb, g., $PbSb_2O_6$	wird orange, gelb, dann weiß	löslich, weißer Niederschlag	orange	—	braunschwarz	auf Kohle (Oxydat.-flamme) weiße Dämpfe
7. Massicot, Glätte, g., PbO	weißer Niederschlag	löslich	heiß lösl.	—	schwarz	gelb, auf Kohle (Red.-Fl.): Pb
			III. Rote Farben.			
1. Mennige, g., $PbO + Pb_2O_3$	wird weiß, Entwicklung von Cl	brauner Niederschlag, mit Zucker löslich	—	—	schwarz	gelb, auf Kohle (Reduktionsflamme): Pb
2. Chromrot, g., $PbCrO_4$, $Pb(OH)_2$	lösl., Lös. w. n. Zusatz von Alkohol und Kochen grün, weißer Niederschlag	wird gelb	lösl., gelb, weißer Rückstand	—	schwarz	rotbraune Schmelze, auf Kohle (Red.-Fl.); Pb

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Schwefelammonium	Glühen
3. Zinnober, g., HgS	—	—	wird gelblich	—	unverändert	flüchtig, Entwicklung von SO_2
4. Englischrot Fe_2O_3	langsam lösl., gelb	löslich, gelb	—	—	wird langsam schwarz	dunkelbraun
5. Spiesglanzzinnober $Sb_6S_9O_3$	lösl., Rückstand von gelbem Sb_2S_3	—	leicht zersetzlich	zersetzlich	wird dunkler, löst sich teilweise	auf Kohle (Oxydflamme) weiße Dämpfe
IV. Grüne Farben.						
1. Grünerde, Eisenoxydul-oxydsilikat mit Kali und Magnesia	heiß lösl., dunkelgelb	heiß löslich, braun	—	—	wenig verändert	braunrot
2. Guignets Grün $Cr_2O_3 + 2Cr(OH)_3$	langsam lösl., grün	—	—	—	dunklergrün	dunklergrün
3. Grünes Ultramarin	entfärbt, Entwicklung von H_2S	—	—	—	unverändert	bei Weißglut rotbraun
4. Seidengrün, g. (Mischung von Berlinerblau und Chromgelb)	lösl., grünblau, weißer Niederschlag	entfärbt beim Kochen	gelbe Lösung, braune Flocken	—	wird schwarz	brauner Rückstand, auf Kohle (Red.-Fl.) Pb
5. Bremergrün, Braunschweigergrün, Berggrün, g., $CuCO_3 + x\,Cu(OH)_2$	lösl., gelbgrün, oft weißer Niederschlag	löslich, blau	schwarz beim Kochen	löslich, blau	schwarz	schwarz. Rückstand, grüne Flammenfärbung. Aus den sauren Lösungen scheidet Eisen Cu ab.
6. Zinkgrün, Zinkgelb + Berlinerblau	lösl., gelb; graublauer Rückstand	löslich, wie bei Salzsäure	gelbe Lösung, brauner Rückst.	gelbl. Lösung, blauviol. Rückst.	—	wird braungelb

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Schwefelammonium	Glühen
7. Scheelesches Grün, g., $CuHAsO_3$	löslich, gelbgrün	löslich	bläulich, beim Erhitzen rot bis gelb	löslich, tiefblau	schwarz	schwarze Schmelze. Auf Kohle (Oxydat.-Flamme) knoblauchartig riechend. Dämpfe
8. Schweinfurtergrün, g., $3CuAsO_3$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$						
9. Mineralgrün, g., $CuCO_3$	lösl., gelb, CO_2-Entwicklung	löslich, blau, CO_2-Entwicklung	schwarz beim Erhitzen	blau	schwarz	braun
10. Rinmanns Grün, grüner Zinnober CoO, ZnO	—	löslich	—	—	wird etwas dunkler	—
11. Mangangrün $BaMnO_4$	löslich	löslich	—	—	mißfarbig	—
V. Blaue Farben.						
1. Bergblau, g., $2CuCO_3$, $Cu(OH)_2$	lösl., grüngelb, CO_2-Entwicklung	löslich	schwarz beim Erwärmen	löslich, blau	schwarz	schwarz, grüne Flammenfärbung
2. Smalte (Kalium-Kobaltosilikat)	—	—	—	—	unverändert	blaue Schmelze
3. Thenards Blau CoO, Al_2O_3	heiß etwas lösl., Lösung rötlich	—	—	—	fast unverändert	—
4. Ultramarin (schwefelalt. Silikate)	entfärbt, H_2S-Entwicklung	entfärbt	—	—	unverändert	wird heller blau
VI. Violette Farben.						
1. Ultramarinviolett	entfärbt, H_2S-Entwicklung	zersetzt	—	—	unverändert	blau
VII. Braune Farben.						
1. Köln. Erde, Kasslerbraun (erdige Braunkohle)	—	—	zum Teil löslich, schwarz, braun	—	unverändert	verbrannt, weiße od. braune Asche

Name	Salzsäure	Salpetersäure	Natronlauge	Ammoniak	Schwefelammonium	Glühen
2. Manganbraun, Bister MnO, Mn_2O_3, $3H_2O$	lösl., Entwicklung von Cl	löslich, rosa	—	—	fleischrot	schwarz
3. Umbra, echte $Fe_2(OH)_6$, $Mn_2(OH)_6$, Ton	teilw. löslich unter Cl-Entwicklung, gelb	teilw. löslich	—	—	dunkler	braunrot

VIII. Schwarze Farben.

1. Beinschwarz	löst Ca-Phosphat	löst Ca-Phosphat	—	—	unverändert	weiße Asche
2. Ruß	—	—	—	—	unverändert	verbrennt ohne Asche
3. Graphit	—	—	—	—	unverändert	sehr schwer verbrennlich

Merkurochromat (chromsaures Quecksilberoxydul) Hg_2CrO_4, Mol.-Gew. 516. Wird als ziegelroter Niederschlag durch Fällen einer Merkuronitratlösung mit Kaliumchromatlösung erhalten. Es ist bei Gegenwart von organischen Substanzen lichtempfindlich. Kopp verwendete eine Lösung von Merkurochromat bei Herstellung seiner Photographien in natürlichen Farben.

Silberchromat (chromsaures Silber) Ag_2CrO_4, Mol.-Gew. 331,4, entsteht, wenn zu einer konzentrierten Silbernitratlösung eine verdünnte Kaliumchromatlösung gesetzt wird. Roter Niederschlag; aus einer kochenden Lösung von Silberoxyd in Kaliumbichromatlösung wird es in Form feiner kirschroter Nadeln erhalten. Es ist unlöslich in Wasser; in den Chromaten der Alkalimetalle, in Ammoniak und in heißer Salpetersäure ist es löslich.

Silberbichromat (doppeltchromsaures Silber) $Ag_2Cr_2O_7$, Mol.-Gew. 431,9, wird aus Silbernitratlösung durch Lösungen von Bichromaten gefällt und bildet sich auch, wenn schwefelsäurehaltige Chromsäurelösung auf Silber einwirkt. Dunkelrote, nur wenig in Wasser lösliche Kristalle, welche durch Kochen in wässeriger Lösung zersetzt werden.

Findet in der Photographie zur Herstellung von Kopierpapieren mit „kurzer Gradation“ für sehr flaue dünne Matrizen Verwendung, indem ein Zusatz von Bichromaten zu Auskopieremulsionen, bei Präparation von Salzpapier, Harzpapier usw. die Gradation abkürzt und die Papiere brillanter kopieren macht (E. Valenta, a. a. O.).

Silberbichromat ist nicht lichtempfindlich und widersteht auch der Einwirkung von Entwicklern, welch letztere Tatsache von Obernetter zur direkten Herstellung eines Diapositives bei der Aufnahme benutzt wurde: Man unterbricht die Entwicklung im geeigneten Moment, verwandelt das halb entwickelte Bild in ein Silberbichromatbild und belichtet sehr kurz am Tageslicht. Bei der danach fortgesetzten Entwicklung widersteht das Silberbichromatbild dem Entwickler, während die bei der ersten Entwicklung unbelichtet gewesenen Bromsilberteilchen jetzt, da sie dem Licht ausgesetzt wurden, reduziert werden und ein Positiv geben.

Wenn man ein Silbergelatinebild im Dunkeln in eine Bichromatlösung legt, reduziert das Bild nach E. Howard Farmer[1]) sofort das Bichromat, wie dies bei Chromatgelatine am Lichte sonst der Fall ist, und die Gelatine wird an den Stellen, wo Silber vorhanden ist, gegerbt.

Ferrichromat (chromsaures Eisenoxyd) $Fe_2(CrO_4)_3$, Mol.-Gew. 459,8, wird beim Versetzen einer Ferrichloridlösung mit Kaliumbichromat als feurigrotgelber Niederschlag erhalten und findet Verwendung zur Füllung galvanischer Elemente für Zwecke der Galvanoplastik, ferner als Farbe (Sideringelb).

Verbindungen von Chromtrioxyd und Chromoxyd.

Es sind vier solche Verbindungen bekannt, und zwar: $2\,Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, $3\,Cr_2O_3 \cdot 2\,CrO_3$ und $Cr_2O_3 \cdot 3\,CrO_3$, von diesen Verbindungen ist das Chromdioxyd (Chromichromat, chromsaures Chromoxyd, basisches Chromchromat, braunes Chromsuperoxyd) $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 = 3\,CrO_2$, Mol.-Gew. 252, für uns von Interesse, weil es in der Chromatphotographie eine große Rolle spielt.

Es bildet sich, wenn Chromihydroxyd $Cr_2(OH)_6$ auf Kaliumbichromat einwirkt nach der Gleichung:

$$Cr_2(OH)_6 + K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + 3\,CrO_2 + 3\,H_2O.$$

Diese Reaktion kann zur Verstärkung von Chromatbildern benutzt werden (Hauberrisser[2])). Chromdioxyd entsteht bei der Belichtung verschiedener in der Chromatphotographie gebräuchlicher Präparate (Eder). Es entsteht ferner nach Krüger[3]) beim Erhitzen von Chromihydroxyd an der Luft auf 200—250 ° C als braunes Pulver; Mans[4]) und Bensch[5]) erhielten es durch Fällen einer konzentrierten Lösung von Chromichlorid oder Chromisulfat mit Kaliumchromat. Chromdioxyd wird am besten dargestellt durch Einleiten von Stickoxyd in eine mäßig erwärmte Lösung von Kaliumbichromat. Die Verbindung ist ein brauner Niederschlag, welcher bei 250 ° C getrocknet ein schwarzes Pulver darstellt und

---

1) Brit. Journ. of Phot. 1894, S. 742.
2) Phot. Rundschau 1901, S. 200.
3) Pogg. Ann., Bd. 61, S. 219.
4) Pogg. Ann., Bd. 9, S. 127.
5) Pogg. Ann., Bd. 55, S. 98.

bei 300 ° C bereits Sauerstoff abgibt. Andauerndes Behandeln mit heißem Wasser, namentlich aber mit Säuren und Alkalien, spaltet es in Chromoxyd und Chromsäure (Eder).

Das Hydrat der Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Kaliumbichromat in wässeriger Lösung als leichtes gelbbraunes Pulver, das beim Erhitzen zuerst Wasser verliert und endlich unter Erglühen zu schön grünem Chromoxyd verbrennt.

Die Chromatphotographie.

Chromate und Papier.

Wird gut geleimtes Papier mit einer Auflösung von Kaliumbichromat präpariert und nach dem Trocknen dem Licht ausgesetzt, so bräunt sich dasselbe, indem Chromdioxyd (siehe oben) entsteht. Wird die Belichtung unter einer Matrize vorgenommen, so erhält man ein hellbraunes Bild, welches sich von dem gelben Grunde nur schwach abhebt. Dieses Bild läßt sich nun auf verschiedene Weise verstärken und fixieren.

a) Läßt man die Kopie auf einer Silbernitratlösung schwimmen, so wird an jenen Stellen, wo unzersetztes Chromat vorhanden ist, rotes Silberchromat gebildet, welches sich durch Behandeln mit Chlornatriumlösung in weißes Chlorsilber überführen läßt, das im Licht violett wird[1]) oder in schwarzes Schwefelsilber übergeführt werden kann[2]).

b) Man wäscht das schwache Chromatbild mit Wasser aus, wobei das unveränderte Chromat gelöst wird, und kann dann das aus Chromdioxyd bestehende braune Bild durch Behandeln mit Metallsalzlösungen verschieden färben (Quecksilber — braunrot, Silber — kirschrot, Blei, Wismut — gelb). Durch Ueberführung in Sulfide erhält man schwarze Bilder.

Das Chromdioxyd des Bildes, wie es durch Auswaschen eines mit Bichromatlösung präparierten Papieres erhalten wird, kann aber auch als Beize benutzt werden, um gewisse Farbstoffe, z. B. Alizarinfarbstoffe, Rotholz-, Blauholz-, Gelbholzfarbstoff usw., ferner Gerbsäuren festzuhalten. Mit den Farbstoffen entstehen hierbei unlösliche Chromverbindungen (Chromlacke) und daher je nach dem angewandten Farbstoff verschiedenfarbige Bilder.

Villain[3]) beschrieb einen derartigen Kopierprozeß, bei welchem Ammoniummetavanadat neben Ammoniumbichromat zur Anwendung gelangt. Es läßt Papier auf einer Lösung von Ammoniumbichromat (50 Teile), Ammoniummetavanadat (5 Teile) in Wasser (1000 Teilen) schwimmen, trocknet im Dunkeln, belichtet unter einem Negativ und wäscht. Das Bild wird nun in ein Färbebad von 90 ° C getaucht, welches nach der Farbe, die gewünscht wird, Alizarin, Isopurpurin, Alizarinblau, Alizarinschwarz, Anthrazenbraun usw. enthält. Im Falle tonige Weißen erhalten werden,

1) Hunts Chromatypverfahren, siehe auch F. Haugk, Phot. Wochenblatt 1880.

2) Eders Handb. d. Phot. 1899, IV. Teil, S. 271.

3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 484, aus Brit. Journ. Phot.

verwendet man ein Bad von Sodalösung (warm) und wäscht dann nochmals mit Wasser.

Die fixierte Gerbsäure gibt beim nachträglichen Behandeln mit Eisensalzen schwarze Niederschläge (Tintenkopierprozesse).

Hanaford[1]) präpariert Papier mit Gemischen von Chromaten und Eisensalzen; man erhält braune Kopien damit, welche nach dem Auswaschen mit Gallussäure verstärkt werden können.

Kaliumbichromat und Indigschwefelsäure geben auf Papier im Lichte verschiedene Nuancen von Grün (Becquerel[2])).

Hunt[3]) gab ein Verfahren der Herstellung von blauen Bildern auf mit einer Mischung von Kaliumbichromat und rotem Blutlaugensalz präpariertem Papier an, welche (nach dem Kopieren) mit Eisensalzen hervorgerufen wurden. Er nannte dieses Verfahren Chromozyanotypie. Dasselbe ist jedenfalls ein Zyanotypieprozeß (siehe Zyanotypie), bei dem das Chrom wahrscheinlich überflüssig sein dürfte.

Willis Anilindruck (1864[4])). Bei diesem Kopierverfahren wurde ursprünglich Rohpapier mit einer Mischung von Ammoniumbichromatlösung und Phosphorsäure lichtempfindlich gemacht, getrocknet, unter einer Zeichnung belichtet und die Kopie in einem Räucherkasten den Dämpfen von Anilin ausgesetzt. Man erhält ein (gewöhnlich) violettes Bild, indem an den vom Licht nicht getroffenen Stellen die Chromsäure auf das Anilin einwirkt und Anilinfarben entstehen Der chemische Vorgang bei der Belichtung des mit Bichromat und einer Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) präparierten Papieres ist folgender:

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O$$

bzw. $$3K_2Cr_2O_7 + 8H_3PO_4 = 3Cr_2(PO_4)_2 + 2K_3PO_4 + 12H_2O + 9O,$$

d. h. das Bichromat gibt das Chromisalz der angewendeten Säure und Sauerstoff. Die Bildung von Anilinfarben kann daher beim darauffolgenden Räuchern mit Anilindämpfen nur an jenen Stellen stattfinden, wo Chromsäure vorhanden ist, und das sind eben die nichtbelichteten Stellen. Man erhält also ein Positiv.

Die Durchführung des Anilinprozesses geschieht nach H. W. Vogel[5]) in folgender Weise:

Man bereitet sich eine Lösung aus: Phosphorsäure (D = 1,124) 10 Teile, Wasser 10 Teile und Kaliumbichromat 1 Teil, mit derselben wird Papier durch Schwimmenlassen (1 Minute) präpariert, dann rasch getrocknet. Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit einer Mischung von Anilin und Benzin 1 : 16 geräuchert.

An Stelle der Säuren kann auch Kaliumbisulfat oder zweifach phosphorsaures Natron verwendet werden. Nach Weißenberger[6]) ist in diesem Falle die Gegenwart von gewissen Körpern, welche auf den Oxydationsvorgang beschleunigend wirken, nötig, um gute Bilder zu erzielen; er empfiehlt zu diesem Zwecke Mangansulfat bzw. Magnesiumchlorid.

1) Brit. Journ. Phot., Bd. 7, S. 100.
2) Dinglers polytechn. Journ., Bd. 74, S. 65.
3) Dinglers polytechn. Journ., Bd. 93, S. 44.
4) Engl. Patent Nr. 2800.
5) Eders Handb. d. Phot. 1899, Bd. IV, S. 275.
6) Phot. Korresp. 1888, S. 465.

E. Weingärtner[1]) verwandte gleichfalls Mangansulfat neben Bichromat bei Präparation des Papieres. Es entsteht ein aus Chromdioxyd und Manganoxyden bestehendes braunes Bild, das durch Behandeln mit einer salzsäurehaltigen Anilinchloridlösung (Bildung von Emeraldin) gefärbt wird.

H. Endemann[2]) gibt folgendes Lichtpauseverfahren an, welches auf der Bildung von Anilinschwarz unter dem Einfluß von Chromsäure und Natriumvanadat beruht:

Gut geleimtes Rohpapier wird mit einer Lösung von Kochsalz (480), Kaliumbichromat (480) und Natriumvanadat ($^2/_3$) in Wasser (9600), welche mit einer kalten Mischung von Schwefelsäure (1000) und Wasser (4800) versetzt wurde, sensibilisiert, getrocknet und unter einer Zeichnung belichtet Dabei geht die Chromsäure in Chromoxyd über, welches sich mit der Schwefelsäure zu Chromisulfat verbindet (siehe Gleichung auf Seite 211). Das Papier wird nun den Dämpfen einer Mischung von Anilin (1) und Wasser (50) ausgesetzt und dann mehrere Stunden in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum von 30° C belassen, worauf man mit verdünntem Ammoniak (1 : 6) wäscht.

Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin (Agfa) erhielt ein D. R. P. (Nr. 116177) auf ein Verfahren zur Erzeugung photographischer Bilder mittels Chromaten; dasselbe beruht nach der Patentbeschreibung darauf, daß das Chromdioxyd noch als kräftiges Oxydationsmittel wirkt und gewisse farblose organische Verbindungen der aromatischen Reihe unter Sauerstoffaufnahme in Farbstoffe von verschiedenen Nuancen überzuführen vermag.

Derartige Verbindungen sind: p-Phenylendiamin, Dimethyl-p-Phenylendiamin, Toluylen-p-Diamin, 1,5-Naphthylendiamin, p-Amidophenol, Methyl-p-Amidophenol, o-p-Diamidophenol, β-Triamidophenol, Pyrogallol, 1,5-Dioxynaphthalin, p-Amidodiphenylamin, p-Diamidodiphenylamin, Anilin, Dimethylanilin.

Auch Gemische dieser Verbindungen können zur Hervorrufung des Bildes verwendet werden (D. R P. Nr. 123292).

Chromate und Leim.

Verhalten der Chromatgelatine gegen Licht und Reagentien[3]).

Versetzt man eine Gelatine- oder Leimlösung mit Kalium- oder Ammoniumbichromat, so erhält man eine gelbe Lösung, welche auf Glas aufgegossen zu einer durchsichtigen Schicht eintrocknet, wenn nicht zuviel Bichromat zugesetzt wurde, welches sonst auskristallisieren würde.

Die Chromatgelatine verhält sich gegen das Licht verschieden, je nachdem sie in wässeriger Lösung oder als trockene Schicht belichtet wird. Die wässerige Lösung ist sehr unempfindlich, auch erstarrte Chromatgelatine ist unempfindlich, während die trockene Schicht sich im Licht rasch bräunt. Die Lichtempfindlichkeit der Chromatschichten hängt von deren Gehalt an Chromat ab, je höher derselbe ist, desto lichtempfindlicher sind die Schichten.

---

1) Phot. Chronik 1901, S. 535.
2) Journ. of the amer. Chemic. Society 1886, Bd. 8, S. 189.
3) Eder, Reaktionen der Chromsäure und Chromate auf Gelatine 1878, S. 16.

Bei der Belichtung wird Chromdioxyd (Chromichromat), siehe Seite 209, gebildet, aus welchem kolloides Chromhydroxyd entsteht, das sich mit der Gelatine durch Adsorption vereinigt und dieselbe unlöslich macht. Daneben entstehen alle jene Produkte, welche sich beim Behandeln von Gelatine mit heißer Chromsäurelösung bilden (Eder).

Beim anhaltenden Kochen wird Chromatgelatine dickflüssiger, quillt nach dem Trocknen nur schwer auf und hat die Löslichkeit in heißem Wasser verloren.

Der Gehalt von Chromleimschichten an Chromat übt einen wesentlichen Einfluß auf die physikalische Beschaffenheit derselben aus. Ein großer Gehalt an Chromaten gibt gekörnte Schichten, ein geringer liefert kornlose Schichten; die Bildung des Kornes wird wesentlich begünstigt durch das Vorhandensein von Substanzen, welche den Leim zu verflüssigen vermögen, wie z. B. Essigsäure, $CaCl_2$ usw. Im Lichtdruck wendet man sehr konzentrierte Leimlösungen in dicken Schichten an, wodurch die Bildung eines rauhen Kornes (Runzelkorn) begünstigt wird. Aeltere Schichten liefern ein feineres Korn. Starker Luftwechsel beim Trocknen begünstigt ebenfalls die Kornbildung, welche beim Exponieren im Sonnenlicht eine kräftigere ist, als wenn im zerstreuten Tageslicht exponiert wird.

Chromatleimschichten geben, unter einer Matrize belichtet, mit Wasser ausgewaschen, ein Relief. Die Reliefbildung ist stärker bei Anwesenheit von Gummi in der Schicht (Namias).

Chromatleim wird, wenn man ihn in feuchtem gelatinierten Zustand aufbewahrt, nach einigen Tagen in warmem Wasser unlöslich, auch das Quellungsvermögen in kaltem Wasser leidet beim Aufbewahren in feuchtem Zustand, geht jedoch weit langsamer verloren, als die Löslichkeit in heißem Wasser, man soll aus diesem Grunde Pigmentpapiere möglichst rasch trocknen. Ist die Luft des Trockenraumes feuchter als 60—70 % des Maximums an Feuchtigkeit, so müssen bei der Herstellung von Reliefdruckplatten, z. B. im Woodburydruck, Trockenmittel (Chlorkalzium) in Anwendung gebracht werden.

Auch lufttrockene Chromatleimschichten werden nach Verlauf einer gewissen Zeit (8—10 Tage), selbst wenn sie vollkommen vom Licht abgeschlossen aufbewahrt wurden, unlöslich, feuchte Luft befördert das Unlöslichwerden; die Temperatur ist ebenfalls von Einfluß. Bei 100 ° C werden die Schichten in kurzer Zeit unlöslich; man soll daher beim Trocknen von Chromatschichten 60 ° C nicht überschreiten.

Auf dem verschiedenen Verhalten belichteter und nicht belichteter Chromatgelatineschichten gegen wässerige Farbstofflösungen beruhen gewisse Verfahren der Dreifarbenphotographie (Hydrotypie von Cros, Pinatypie der Höchster Farbwerke, siehe S. 223).

Wässerige Lösungen von Chromatleim sind nur sehr wenig lichtempfindlich. Die Empfindlichkeit wird bedeutend höher, wenn diese Lösungen gelatinieren, und ist am größten bei lufttrockenen Chromatleimschichten, welche noch eine gewisse Menge Feuchtigkeit

enthalten. Entzieht man den Chromatleimschichten durch Anwendung von künstlichen Trockenmitteln ($CaCl_2$, H_2SO_4) alles Wasser, so sinkt die Empfindlichkeit wieder. Dagegen ist die Haltbarkeit der so getrockneten Schichten eine größere. Es empfiehlt sich daher, Chromleimschichten möglichst trocken aufzubewahren und vor dem Exponieren an feuchter Luft Wasser aufnehmen zu lassen.

Die Lichtempfindlichkeit von Chromatleimschichten steigert sich mit der beginnenden Unlöslichkeit derselben, wird aber von der Temperatur nicht beeinflußt; chromierte Gelatineschichten (Pigmentdruck) sind daher nach 2—3 Tagen empfindlicher als im frisch chromierten Zustand. Man kann den Beginn des Unlöslichwerdens auch künstlich dadurch hervorrufen, daß man Alaun, Tannin, Gallussäure oder Chromalaun zur Anwendung bringt, wodurch aber die Haltbarkeit der Schichten gedrückt wird. Die Wirkung der Belichtung einer Chromatleimschicht pflanzt sich im Dunkeln in eine andere unbelichtete Chromatleimschicht fort, wenn beide Schichten miteinander in Kontakt gebracht werden.

In ähnlicher Weise wie das Licht wirkt ein Silbergelatineentwicklungsbild auf das Bichromat, es wird an den silberhaltigen Stellen reduziert und die Gelatine gegerbt (A. Farmer[1]), welches Verhalten bei verschiedenen modernen Chromatkopierverfahren (siehe diese) als Grundlage dient.

Die Wirkung verschiedener Reagenzien auf Chromatgelatine wurde eingehend von Eder studiert (a. a. O.). Die das Bild ausmachende, im Licht unlöslich gewordene Chromatgelatine läßt sich färben[2]), indem man dieselbe mit verschiedenen Reagentien aufeinanderfolgend behandelt, z. B. Eisensalze — Gallussäure: schwarz; Kaliumchromat — Bleizucker: gelb. Säuren und Alkalien wirken auf belichtete Chromatgelatine lösend; Säuren entziehen vollständig gewaschenen derartigen Schichten anfangs nur Chromsäure, später geht Gelatine und Chromoxyd in Lösung (Eder). Ammoniak entzieht anfangs gleichfalls fast nur Chromsäure — dünne Schichten werden von stark verdünntem Ammoniak leichter gelöst als von Wasser —, weshalb ein Zusatz von Ammoniak zum Entwicklungswasser für Pigmentdruck (Monckhoven[3])) und zum Aufhellen der Lichtdruckplatten (Despaquis[4])) empfohlen wurde. Kohlensaures Kalium und Natrium wirken analog dem Ammoniak, jedoch energischer lösend, deshalb wurde von Liesegang[5]) unter anderem eine ein- bis dreiprozentige Sodalösung zum Abschwächen von zu lange belichteten Kohlebildern empfohlen.

Noch energischer greifen ätzende Alkalien das Chrombild an (scharfe Aetze im Lichtdruck, Verwendung von Natronlauge zum

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1894, S. 67; 1905, S. 456.
2) Stefanowsky beschrieb in der Phot. Korresp., Bd. 14, S. 77, eine große Anzahl solcher Färbungsmethoden; siehe Eders Handb. d. Phot., IV. Teil, 1899, S. 333.
3) Phot. Korresp, Bd. 13, S. 127.
4) Phot. Arch., Bd. 17, S. 148.
5) Kohledruck 1877, S. 51.

Reinigen der Lichtdruckplatten). Borax wirkt vermöge seiner alkalischen Reaktion im Sinne der Alkalien, aber weit schwächer als Ammoniak. Zusätze von Kochsalz zum Entwicklungswasser befördert die Löslichkeit der belichteten Chromatgelatine. Zyankalium wirkt gleichfalls im Sinne der Alkalien und wurde ebenfalls zum Abschwächen von Pigmentbildern empfohlen (Boivin[1]).

Sind die alkalischen Entwicklungsflüssigkeiten im Pigmentdruck zu konzentriert, so erhält man stets Runzeln oder Korn auf den Leimbildern. Chlorkalk, lösliche Rhodanide, Bariumchlorid wirken im Sinne der Alkalien lösend auf belichtete Chromatleimschichten und wurden zum Entwickeln von Pigmentbildern in Vorschlag gebracht.

Metallsalze, insbesondere die löslichen Chloride, Alaun, Bichromate begünstigen das Annehmen von Farbe auf den mit den Lösungen derselben befeuchteten Stellen der betreffenden Chromatleimdruckplatten, auch verdünnte Säuren wirken ähnlich. Durch Zusatz von gewissen Reduktionsmitteln zur Chromatgelatine, wie z. B. SO_2, SH_2 usw. wird dieselbe unter Bildung von Cr_2O_3 unlöslich.

Chromate und lösliche Kohlehydrate (Gummi, Dextrin, Zucker[2]).

Von diesen Kohlehydraten verhält sich das Gummi (Gummiarabikum, Senegalgummi usw.) in seiner Mischung mit Kaliumbichromat der Gelatine am ähnlichsten und wird deshalb auch zur Herstellung von Chromatbildern im sogenannten „Gummidruck“ verwendet (siehe Seite 223). Solche Mischungen sind in lufttrockenem Zustand am lichtempfindlichsten. Das Gemenge bräunt sich und wird an den vom Licht getroffenen Stellen in Wasser unlöslich. Wässeriges Chromatgummi ist am Licht sehr unempfindlich. Das unlösliche Lichtbild, welches bei der Belichtung entsteht, besteht nach Eder (a. a. O.) aus einer Verbindung von Arabinsäure mit Chromoxyd. Das Dextrin bräunt sich ebenfalls mit Kaliumbichromat im Licht und verliert zugleich seine hygroskopischen Eigenschaften. Dadurch aber, daß es im Licht seine Löslichkeit in Wasser lange Zeit nicht verliert, sondern auch in kaltem Wasser mit brauner Farbe löslich bleibt, unterscheidet es sich vom Gummi und gleicht in dieser Eigenschaft dem Zucker. Dieser bildet mit Kaliumbichromat im Lichte Ameisensäure (Eder, a. a. O.), bzw. es entsteht ein basisches ameisensaures Chromoxyd, welches wenig hygroskopisch ist. Diese Eigenschaft bedingt die Verwendung des Zuckers im Einstaubprozeß. Am besten eignet sich von den verschiedenen Zuckerarten hierzu der Traubenzucker.

Chromate und Albumin.

Wässerige Albumin-Chromatmischungen geben im Lichte unlöslich werdende Schichten. Chromateiweißschichten verlieren, wenn dieselben unbelichtet längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen

1) Phot. Korresp., Bd. 13, S. 130.
2) Siehe „Kohlehydrate“.

bleiben, ebenfalls ihre Löslichkeit, was auch bei Leim- und Gummichromatschichten der Fall ist. Die Lichtwirkung auf ein Gemenge von Albumin und Kaliumbichromat kann nicht ausschließlich auf eine sekundäre Wirkung des Chromoxyds zurückgeführt werden, da Chromoxyd nicht die Unlöslichkeit des Albumins bewirkt, es dürfte nach Eder (a. a. O.) vielmehr eine höher zusammengesetzte Oxydationsstufe des Albumins das Bild ausmachen, entweder in Verbindung mit Chromoxyd oder mit Albumin. Chromatalbumin findet Verwendung in den Eiweißchromatverfahren (siehe diese).

Verschiedene Verfahren der Chromatphotographie.

Chromleimverfahren.

I. Die belichtete Chromatgelatine ist in kaltem Wasser nicht quellbar und unlöslich in heißem Wasser. Sie ist schwer durchlässig bis undurchlässig für Salzlösungen.

A) *Methoden, bei welchen die belichtete Chromatgelatine nach dem Entwickeln das Bild bzw. die Druckplatte selbst darstellt oder zur Herstellung von Druckplatten durch Abformen des entstandenen Bildreliefes dient.*

Pigmentdruck (Kohledruck). Papier wird mit einem geeigneten Gemenge von Gelatine und äußerst fein verteilten Pigmenten (Ruß, Tusche, Erdfarben u. dgl.) präpariert (Pigmentpapier). Durch Schwimmenlassen auf einer Kaliumbichromatlösung wird die Pigmentschicht lichtempfindlich gemacht, getrocknet und unter einem Negativ belichtet. Die ziemlich dicke Pigmentschicht wird dadurch den Tonabstufungen des Negativs entsprechend mehr oder weniger tief gehärtet und ist an diesen Stellen in warmem Wasser unlöslich. Da sich aber unter den gehärteten Stellen stets noch unbelichtete und wasserlösliche Schichtteile befinden, so muß die Kopie vor ihrer Entwicklung auf eine andere Unterlage durch Aufquetschen in feuchtem Zustande übertragen werden. Dann wird die Entwicklung des Bildes durch Auflösen der nicht gehärteten Leimpartien in warmem Wasser vorgenommen und hierbei das als ursprünglicher Träger der Pigmentschicht dienende Papier entfernt. Es verbleibt nun entweder auf dieser Unterlage (einfache Uebertragung) oder wird von derselben nochmals übertragen (doppelte Uebertragung). Die doppelte Uebertragung ist notwendig, wenn es sich bei Verwendung von Glasnegativen um seitenrichtige Bilder handelt.

Die Herstellung des Pigmentpapieres geschieht durch Präparieren von Rohpapier mit der Gelatinepigmentmischung, welche gewöhnlich aus Gelatine mit 20 % Zucker und 10 – 12 % Seife in 3 – 4 Teilen Wasser gelöst und mit den betreffenden Farbstoffen (3 – 6 % vom Gewicht der Gelatine) **versetzt, besteht.**

Das Pigmentpapier wird fabrikmäßig erzeugt und in sehr vielen Farbentönen in den Handel gebracht.

Die Bildherstellung geschieht in folgender Weise:

Behufs Sensibilisierung taucht man das Pigmentpapier anfangs mit der Farbseite nach oben etwa $1^1/_2$ Minute unter eine zwei- bis fünfprozentige Lösung von Kaliumbichromat, streicht mittels eines Schwammes die Luftblasen weg, kehrt dann das Papier um (Schicht nach unten) und läßt es im Bade, bis es sich zwischen den Fingern schlüpferig anfühlt und ganz flach liegt (etwa 3 – 4 Minuten). — Will man dünne Negative kopieren, so nimmt man das Chrombad schwächer, z. B. nur $1^1/_2$ – 1 % Kaliumbichromat enthaltend; schwache Chrombäder machen die Drucke kontrastreicher.

Nach dem Herausnehmen aus dem Bade wird das Pigmentpapier auf eine wohl gereinigte Spiegelplatte, welche zuvor mit Ochsengalle abgerieben wurde, gelegt, mittels des Quetschers blasenfrei aufgedrückt und getrocknet. Es ist bei trockenem Wetter durch mehrere Tage haltbar.

Die Belichtung geschieht unter einem geeigneten Negativ im Kopierrahmen. Das Bild ist nach dem Belichten[1]) nicht wahrnehmbar und kann nur nach dem Uebertragen der Schicht vom Papier auf eine neue Unterlage, als: Papier, Glas, Holz, Metall hervorgerufen werden.

1. Einfacher Uebertragungsprozeß auf Papier. Das hierzu bestimmte Papier ist mit einer Schicht von gegerbter Gelatine überzogen, es wird gemeinschaftlich mit dem belichteten Pigmentpapier in kaltes Wasser gelegt, wobei die dazwischen bleibenden Luftblasen durch Reiben mit den Fingern entfernt werden. Nach dem Herausnehmen aus dem Wasser legt man beide Blätter auf eine Metall-, Glas- oder Steinplatte, reibt auf der Rückseite das Pigmentpapier mit dem Quetscher, hängt die vereinigten Blätter etwa 5 Minuten auf oder läßt sie zwischen Saugpapier liegen, worauf sie in Wasser von 36—48° C eingetaucht werden. Die farbige Gelatinemasse wird erweicht und das derselben ursprünglich als Träger dienende Papier abgezogen, worauf die überschüssige Farbmasse von dem Bilde mit warmem Wasser gänzlich entfernt wird. Man spült sodann das Bild mit kaltem Wasser ab, legt es zum Gerben durch eine Viertelstunde in eine Alaunlösung von 4%, spült schließlich nochmals mit kaltem Wasser ab und trocknet.

2. Einfacher Uebertragungsprozeß auf Glas. (Dieses Verfahren dient vorzugsweise zur Herstellung von Diapositiven für Vergrößerungen und für Fensterbilder.) Die sauber geputzte Glasplatte wird mit Rohkollodium von höchstens 1% Pyroxylingehalt überzogen oder mit einer Schicht von unlöslicher Gelatine, welche durch Aufgießen und Auftrocknen einer Gelatinelösung (durch Einquellen und Auflösen von 30 Teile Gelatine in 950 Teilen Wasser unter Zusatz von 1 Teil Chromalaun, gelöst in 50 Teilen Wasser, hergestellt) erhalten wird. Im ersten Falle wird die Platte in Wasser gelegt, bis alle öligen Streifen verschwinden. Auf die befeuchtete Kollodiumschicht legt man das belichtete, durch Einlegen in kaltes Wasser erweichte Pigmentblatt (das anfangs im Wasser sich einwärts rollende Papier muß sich flachlegen), bedeckt dann das letztere mit einem nassen Entwicklungspapier und drückt wiederholt gleichförmig mit dem Quetscher an. Man preßt leicht durch 8—10 Minuten zwischen Saugpapier (wobei Bilder von gleicher Größe auch aufgeschichtet werden können). Die Operationen des Entwickelns, Gerbens, Waschens und Trocknens erfolgen wie bei dem Uebertragungsprozeß auf Papier.

3. Doppelter Uebertragungsprozeß auf Papier. Das Bild wird auf Entwicklungspapier, das als provisorische Unterlage dient, übertragen und wie beim einfachen Uebertragungsprozeß hervorgerufen, gegerbt und gewaschen, hierauf in feuchtem Zustand auf das Doppelübertragpapier (mit permanentweißhaltiger Gelatine überzogenes und mit Chromalaun behandeltes Papier), das in kaltes Wasser gebracht wurde, gelegt, dann mit dem Quetscher angedrückt, hierauf zum Trocknen aufgehängt. Das Bild löst sich vom Entwicklungspapier nach dem Trocknen ab. Die Entwicklungspapiere können durch Ueberreiben mit einer Harzlösung aus 40 g Kolophonium, 10 g gelbem Wachs und 1000 ccm Terpentinöl wieder verwendbar gemacht werden. Das Entwicklungspapier kann hergestellt werden durch Ueberziehen von Papier mit Gelatinelösung von 5—10%, Walzen und Pressen der Papiere nach dem Trocknen und Ueberziehen mit einem Lack aus 500 g gebleichtem Schellack, 5,5 Liter Wasser, 120 g Borax und 30 g kohlensaurem Natrium. Die Blätter werden nach dem Trocknen gepreßt, satiniert und mit der früher erwähnten Harzlösung abgerieben. Auch ein mit einer Kautschuklösung präpariertes Papier (Kautschukpapier) findet als Entwicklungspapier Verwendung.

4. Doppelter Uebertragungsprozeß mittels Glas (gibt brillante Bilder). Die Glasplatte (meistens Milchglas) wird mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 500 ccm Aether, die mit 2500 ccm Benzin versetzt wurde, oder mit einer Lösung von 3 g gelbem Wachs in 1500 ccm Benzin übergossen,

1) Es ist ungefähr ebensolange zu belichten, wie Zelloidinpapier. — Man bedient sich eines Photometers.

nach dem Trocknen mit Flanell abgerieben und poliert. Hierauf wird Rohkollodium (wie bei Prozeß 2) aufgegossen und nach dem Erstarren desselben wie bei dem Prozeß 2 vorgegangen. Nach dem Gerben und Waschen (wie bei Prozeß 1) wird Doppelübertragpapier in warmes Wasser, bis es schlüpfrig wird, eingelegt, dann in kaltes Wasser übertragen und darin mit der präparierten Seite auf das Bild der Glasplatte gelegt und ganz wie bei dem Prozeß 3 vorgegangen.

5. Abschwächen und Verstärken der Kohlebilder. Ueberexponierte Kohlebilder sucht man mit 60 — 80 ° C heißem Wasser völlig zu entwickeln. Gelingt dies nicht, so setzt man dem nicht mehr sehr warmen Entwicklungswasser 10 – 20 g Soda auf das Liter zu. — Soll das Kohlebild als Negativ zu photographischen Reproduktionen dienen und ist es hierfür zu dünn, so legt man es einige Minuten in eine Lösung von übermangansaurem Kali (5 g für das Liter), bis es genügend dicht ist, und wäscht dann. Soll das Negativ schwarz werden, so kann man das braune Manganbild mit Gallussäure oder Gerbsäure behandeln. — Einen blauschwarzen Ton erhält man durch Baden des Kohlebildes in einer Eisenlösung (z. B. alter Entwickler für nasse Kollodiumplatten oder eine schwache Eisenchloridlösung). Abspülen und Uebergießen mit einer ein- bis zweiprozentigen Gallussäurelösung. Tanninzusatz ändert die Nuance.

Pigmentbilder ohne Uebertragung erhält man durch Belichtung des Pigmentpapieres, welches eventuellen Falles transparent gemacht wurde, von der Rückseite aus. Dieses Verfahren ist schon sehr alt (s. Eders Handb. d. Phot. Bd. 4, II. Teil, 1917). Neuerer Zeit beschreibt L. Tranchant[1]) ein Verfahren zur Herstellung eines hierzu geeigneten Pigmentpapieres sowie den Prozeß der Bildherstellung damit. Die Präparation des dünnen, aber festen und genügend transparenten Papieres geschieht mit folgender Mischung: 100 ccm Wasser, 10 g Gelatine, 2 g Seife, 3 g Lampenruß, 2 g Zucker. Das zu präparierende Papier wird in Wasser getaucht, auf einer Glasplatte ausgebreitet und mit der obigen warmen Lösung gestrichen. Das Sensibilisieren des Papieres erfolgt durch Bestreichen der Rückseite mit einer fünfprozentigen Kaliumbichromatlösung. Das getrocknete Papier wird mit der Papierseite auf das Negativ gelegt und in vollem Tageslicht (eventuell im Sonnenlicht) exponiert; die Belichtung wird unterbrochen, sobald das Bild braun auf gelbem Grunde deutlich sichtbar ist und dieses anfangs mit kaltem, später mit warmem Wasser (höchstens 28 ° C) entwickelt. Nach dem Entwickeln wird in einer fünfprozentigen Alaunlösung gebadet und, nachdem der Grund weiß geworden ist, gewaschen.

Woodburytypie[2]) oder Reliefdruck ist ein heute durch den Lichtdruck verdrängtes photomechanisches Verfahren, das auf der Eigenschaft der Chromatgelatine beruht, nach der Belichtung und Entwicklung mit heißem Wasser ein Relief (Auswaschrelief) zu bilden, welches nach dem Trocknen unter Anwendung eines entsprechend hohen Druckes in Blei eingepreßt wird. Die Bleimatrize dient zur Herstellung der Drucke, wobei man sich einer Art Kopierpresse und einer aus Gelatinelösung und Pigmenten hergestellten Druckfarbe, welche warm aufgetragen und beim Druck erstarren gelassen wird, bedient. Die Gelatinepigmentmischung ist mehr oder weniger durchscheinend an jenen Stellen, wo eine geringere Dicke der Schicht vorhanden ist, und deshalb geeignet, die Halbtöne wiederzugeben. Die mit dem Verfahren erzielten Bilder sind den Albumindrucken ähnlich und besitzen bei großer Haltbarkeit außerordentliche Zartheit und Brillanz. Später hat Woodbury sein Verfahren in folgender Weise vereinfacht: Man überzieht Papier mit einer etwa 1 mm dicken Gelatineschicht, chromiert in der gewöhnlichen Weise und kopiert unter einem Negativ, wonach das Bild

---

1) La photographie aux charbons simplifiée, Paris 1906, bei Charles Mendel.

2) Siehe L. Vidal, Die Photoglyptie oder der Woodburydruck, bei Wilhelm Knapp in Halle (Saale) 1897; ferner Phot. Arch. 1875, S. 157.

mit warmem Wasser entwickelt wird. Man erhält ein Relief, welches nach dem Trocknen auf der Spiegelplatte, auf welcher es entwickelt wurde, eingefettet und an den Rändern mit Kautschukbenzollösung bestrichen wird. Das Relief wird sodann mittels eines Stanniolblattes unter Anwendung einer Satinierpresse abgeformt und das Stanniolblatt vor dem Abziehen teils durch einen galvanischen Kupferniederschlag, teils durch eine Mischung von venetianischem Terpentin und Schellack verstärkt. Es dient sodann, vom Fett mittels Kalilauge befreit, als Druckplatte. Dieses Verfahren führt den Namen: „Stannotypie".

J. Livingston verwendet zur Herstellung von Woodburydrucken ein photographisches Relief, welche durch einen elektrolytischen Metallniederschlag verstärkt ist[1]).

An dasselbe schließt sich die sogenannte Leimtypie an, ein Verfahren, das von Husnik in Prag (1887) zur Herstellung von direkten Druckplatten aus Chromgelatine empfohlen wurde. Es besteht im wesentlichen darin, daß eine aus Chromatgelatine bestehende Haut unter einem Strichnegativ kopiert wird, worauf man die Kopie, Bildseite nach oben, auf einer Metallplatte befestigt (mittels Harz) und das Bild durch Reiben mit einer Bürste unter Zuhilfenahme von Bichromatlösung entwickelt, wobei die unbelichtete Gelatine gelöst, das Bild gehärtet wird und man eine Druckplatte erhält, welche zum Drucken in der Buchdruckpresse verwendet werden kann.

Auf der Bildung eines Quellreliefs, siehe unten, beim Entwickeln eines Lichtbildes auf einer Chromleimschicht beruht die sogenannte Photolithophanie, ein Verfahren, bei welchem das erhaltene Gelatinerelief nicht zum Druck, sondern zur Herstellung von Gipsabdrucken, welche ihrerseits als Formen für Porzellanmasse dienen, verwendet wird. Man brennt die so erhaltenen Porzellanreliefbilder und verwendet sie als Lichtschirme od. dgl.

Durch Abformen eines mittels Chromatgelatine erhaltenen Reliefs lassen sich Druckplatten für die Presse herstellen.

Man erhält ein kräftiges Relief, wenn man geeignete Chromatgelatineschichten unter einer Matrize kopiert und dann in kaltes oder lauwarmes Wasser legt. Die unbelichteten Stellen quellen auf, die belichteten dagegen nicht. Quellrelief.

Wenn es sich um die Vervielfältigung von Strichzeichnungen handelt, kann man in dieser Weise mittels Chromatgelatine ein Relief herstellen, welches mit Chromalaun gegerbt und nun entweder direkt auf galvanoplastischem Wege abgeformt wird, oder es wird mittels einer geeigneten Harzmasse abgeklatscht und mit diesem Abklatsche die galvanoplastische Abformung vorgenommen (Pretsch), oder es wird eine Gipsform hergestellt, diese mit Stereotypmetall oder einer anderen leichtflüssigen Legierung ausgegossen und auf diese Art eine Druckplatte für den Pressendruck hergestellt (Photo Engreavingverfahren[2])).

Benutzt man bei obigem Verfahren eine Chromatgelatine, welche etwas Jodsilber enthält, und belichtet unter einem Positiv, so erhält man ein Korn, und das Verfahren wird zur Herstellung von Halbtonbildern für die Buchdruckpresse möglich.

Husnik[3]) fand im Chlorkalzium ein gutes Mittel, die Kornbildung zu befördern. Er verwendet eine Chromatgelatine, welche Gelatine (6), Wasser (60), Kaliumbichromat (1) und Chorkalzium (2,5 Teile) enthält.

Durch Auflösen der nicht vom Licht getroffenen Stellen einer Chromatgelatineschicht mit heißem Wasser verbleibt ein

---

1) D. R. P. Nr. 165970 (1905).
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1888, S. 494; aus Phot. Mitt., Bd. 24, S. 37
3) Die Heliographie. Wien 1878

Bild, welches ein Relief zeigt, das ebenfalls zur Herstellung von Druckplatten dient. Hierher gehörige Verfahren sind:

Despaquis Verfahren der Photogravüre besteht im wesentlichen darin, daß man eine Gelatinelösung, welche Tusche und Bimssteinpulver (zur Kornbildung) enthält, auf Papier aufträgt, mit einer gelatinehaltigen Ammoniumbichromatlösung sensibilisiert und nach dem Trocknen unter einem Negativ kopiert. Das Blatt wird hierauf in feuchtem Zustande auf eine polierte Kupferplatte gelegt, angepreßt, trocknen gelassen und dann mit heißem Wasser entwickelt. Man erhält ein Gelatinerelief, welches man in Blei mittels großen Druckes (hydraulische Presse) abformt, worauf von dem Abdruck auf galvanischem Wege eine Druckplatte hergestellt wird.

Ein Photoengreavingverfahren besteht darin, daß man die kollodionierte Glasplatte mit einer aus Gelatine, Wasser, Zucker, Glyzerin, Ammoniak, Kaliumbichromat und Lampenruß bestehenden Mischung übergießt, trocknen läßt, dann die Schicht von der Glasplatte abzieht und verkehrt durch das Kollodium unter einem Negativ belichtet. Die Haut wird dann auf einer Glasplatte mittels Kautschuklösung befestigt, mit heißem Wasser unter Zuhilfenahme eines Pinsels entwickelt, gehärtet und abgeformt.

Woodburys Photoblockdruck dient für Strichreproduktionen. — Man macht von der betreffenden Zeichnung ein Diapositiv, nach welchem man ein Gelatinerelief herstellt, welches abgeformt wird.

Ives[1]) veröffentlichte ein Photoblockdruckverfahren, welches darin besteht, daß man mittels Pigmentdruckes ein Gelatinerelief herstellt, dieses wird mit Druckerschwärze eingewalzt und auf gekörntes Papier gepreßt, wodurch ein gekörntes Bild entsteht, welches auf Zink umgedruckt wird.

Dieses Verfahren modifizierte der Erfinder später in der Weise, daß er von dem Gelatinerelief einen Abdruck in Gips oder Wachs anfertigte und die weiße Oberfläche dadurch in Linien zerlegte, daß er einen mit vertieften Linien versehenen elastischen Stempel einschwärzte und denselben gegen das Relief drückte. Dabei erhielt dieses an der Oberfläche Linien, während die tiefsten Stellen freiblieben und weniger tiefe Stellen entsprechend weniger Linien aufwiesen. Von dem so behandelten Relief wird ein Abdruck gemacht (auf Zink oder Stein), zu welchem Zwecke man das Ives-Kautschuktuch verwendet, welches sich besser schwärzt und schärfere Bilder gibt als Umdruckpapier.

B) *Methoden, bei denen die belichtete Chromatgelatine im unveränderten oder veränderten Zustand den Deckgrund bei der Aetzung bildet.*

a) Heliogravüre: Dieses von Kliè in Wien ausgebildete Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß auf einer hochpolierten Kupferplatte durch Auffallenlassen von Asphaltstaub in einer geeigneten Vorrichtung (Staubkasten) und Anschmelzen der feinen Staubpartikel ein Korn erzeugt wird, worauf man ein Pigmentbild auf die Platte überträgt. Die Aetzung der Platte erfolgt in mehreren verschieden starken Bädern von Eisenchlorid (siehe Seite 188). Die Platte wird vor dem Aetzen auf der Rückseite und am Rande mit Asphaltlack gedeckt und nach der Aetzung die Pigmentschicht durch Behandeln mit schwacher Kalilauge entfernt. Man erhält eine Tiefdruckplatte, welche verstählt und von der in der Kupferdruckpresse gedruckt wird[2]).

b) Kupferemailverfahren: Dieses Verfahren dient zur Herstellung von Autotypien auf Kupferplatten, und es wurde ursprünglich eine Fischleimchromatlösung zur Herstellung der empfindlichen Schicht verwendet. Die erhaltene Kopie wird mit Wasser kalt entwickelt und das Bild „eingebrannt", d. h. die Platte wird so weit erhitzt, bis die mit Chromatleim bedeckten Stellen schwarzbraun und die blanken Metallstellen silberweiß geworden

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1887, S. 335.

2) Siehe Eder, Das Pigmentverfahren und die Heliogravure, Handb. d. Phot., IV. Teil, S. 494 (1899).

sind. Dabei wird die Chromatgelatine in eine harte, in Wasser unlösliche Masse umgewandelt, welche dem Einfluß von Aetzmitteln (verdünnten Säuren, Eisenchloridlösung) gut widersteht (Email). Man ätzt mit Eisenchloridlösung, bis die gehörige Tiefe erreicht ist. Das „Email" verbleibt während des Druckes auf der Kupferplatte, wenn man es nicht vorzieht, dasselbe zu entfernen, was aber gar keinen Zweck hat.

Verfasser ersetzte den teuren Fischleim durch gewöhnlichen Hautleim, welcher vor dem Gebrauch einer Reinigung mit Eiweiß unterzogen wird (siehe Gelatine).

Zur Ausführung des Kupferemailverfahrens existieren zahlreiche Vorschriften. Viele der empfohlenen Präparationsflüssigkeiten enthalten außer Fischleim unter Umständen noch Albumin, Dextrin, Gummi usw. Diese Zusätze sind mit Ausnahme des Albumins von problematischem Wert. Gute Vorschriften zur Plattenpräparation sind folgende:

a) Fischleim (gereinigt) 30 ccm, frisches Eiweiß 30 ccm und 4 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst, oder Fischleim 20 ccm und 1 g Ammoniumbichromat in 60 ccm Wasser gelöst. (Die erstere Flüssigkeit gibt empfindlichere Platten.)

b) Gereinigter Hautleim (30—40 prozentige Lösung) 200 ccm, Ammoniak 20 Tropfen und 100 ccm fünfprozentige Ammoniumbichromatlösung werden vermischt und die Lösung mit 100 ccm $^1/_2$ prozentiger Chromsäurelösung, welcher 6—8 Tropfen Formalin zugesetzt wurden, vermengt.

Zur Ausführung des Verfahrens werden die polierten Kupfer- oder Messingplatten mit Schlämmkreide geputzt, mit der Präparationsflüssigkeit erst abgerieben und dann übergossen, worauf man den Ueberschuß durch Abschleudern in einer geheizten Zentrifuge (bei 50—60° C) entfernt und die Platten dabei trocknet.

Man kopiert unter einem Rasternegativ und entwickelt mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Um das Bild sichtbar zu machen, übergießt man es mit einer wässerigen Methylviolettlösung, spült mit Wasser ab, trocknet und brennt über einem Bunsenbrenner ein. Das Bild nimmt dabei eine kastanienbraune Farbe an. Als Aetze dient eine Ferrichloridlösung von 35° Bé, und es kann die Aetzung in einem Zuge durchgeführt werden.

Das Emailverfahren läßt sich auf Zink nicht ohne weiteres anwenden, da dieses Metall beim Einbrennen eine kristallische Struktur annimmt (siehe Seite 98).

Folgende Präparationsvorschrift soll das Zustandekommen eines widerstandsfähigen Emails bei Zink ohne Schädigung der Festigkeit des Metalles ermöglichen: I. Fischleim 112 ccm, Wasser 168 ccm. II. Wasser 168 ccm, Ammoniumbichromat 15,5 g, braunes Ferriammoniumzitrat 1,3 g, geschmolzener Zucker 3,9 g, geschlagenes Eiweiß 112 ccm (4 Eier), Glyzerin 1 Tropfen. Beide Lösungen werden gemischt[1]).

G. Fritz empfiehlt, nur so weit einzubrennen, bis das Bild strohgelb erscheint, und dann stufenweise zu ätzen (erste Aetze alkoholische Salpetersäure, zweiprozentig). — Als brauchbar hat sich ein Verfahren, bei dem gar nicht eingebrannt wird (kaltes Emailverfahren), erwiesen. Dasselbe besteht darin, daß man das Chromleimbild auf der Zinkplatte mit schwacher Chromsäurelösung oder mit Formalin härtet, trocknen läßt, etwa auf 80° C erwärmt und dann mit einer alkoholischen Eisenchloridlösung, welche 1—2 % Zitronensäure oder Oxalsäure enthält, ätzt, bis die nötige Tiefe erreicht ist Dann wird, mit fetter Farbe eingewalzt, mit Harzpulver eingestaubt, angeschmolzen und mit Salpetersäure weiter geätzt.

II. Die Schicht erhält durch Lichtwirkung die Fähigkeit, fette Schwärze anzuziehen und festzuhalten.

Hierher gehören eine Reihe sehr wichtiger Druckverfahren, unter denen sich in erster Linie der Lichtdruck befindet. Dieses insbesondere in Oesterreich und Deutschland hochausgebildete photomechanische Druck-

1) Eder, Rezepte und Tabellen, IX. Aufl., S. 142.

verfahren besteht im Wesen darin, daß auf einer mit Wasserglaspräparation versehenen starken Spiegelglasplatte eine Chromatgelatineschicht durch Aufgießen der betreffenden Lösung und Trocknen bei 45° Bé in horizontaler Lage erzeugt wird. Die so vorbereitete Platte gibt nach dem Kopieren unter einem Negativ und Auslaugen mit kaltem Wasser eine Druckplatte, welche feucht nur an den belichteten Stellen Druckerschwärze beim Einwalzen mittels der Walze annimmt. Beim Druck erhält man ein positives Bild. Das Verfahren eignet sich sehr gut zur Wiedergabe des Halbtons, indem die Zerlegung des Bildes durch das beim Trocknen entstehende Runzelkorn bewirkt und die Platte dadurch zur Wiedergabe der Halbtöne geeignet gemacht wird.

Als Aetzflüssigkeit dient das zum Feuchten der Platte während des Druckes bestimmte Feuchtwasser, dem etwas Natronlauge zugesetzt wird.

An der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien sind folgende Vorschriften in Verwendung[1]):

Vorpräparation der Spiegelglasplatten: 600 ccm dünnes Bier, 60 g Kaliwasserglas, 2 – 3 g festes Aetznatron werden gemischt und filtriert. Die damit überzogenen Platten bleiben mindestens 10 Stunden stehen und werden dann in kaltem Wasser gewaschen.

Präparationsflüssigkeit für die lichtempfindliche Schicht (Halbton): 210 ccm Wasser, 30 g mittelweiche Gelatine, 3 Tropfen Chromalaunlösung, kalt gesättigt, 90 ccm Kaliumbichromatlösung (1 : 15). Wird gelöst und filtriert. Auf eine Platte von 26×31 cm kommen 30 ccm Flüssigkeit. Für Strichreproduktionen und flaue Negative wird ein Viertel oder die Hälfte der Kaliumbichromatlösung durch das gleiche Quantum Ammoniumbichromatlösung ersetzt.

Feuchtwasser: 700 ccm dickes Glyzerin, 350 ccm Wasser, 12 g Fixiernatron, 50 ccm Ammoniak (d = 0,91).

Der Oeldruck. Bei diesem Verfahren wird eine mit Kaliumbichromat sensibilisierte Gelatineschicht (Gelatinepapier) unter einem Negativ belichtet und dann in Wasser gelegt. Die feuchte Schicht wird unter Benutzung verschiedener Pinsel mit Oelfarbe behandelt, welche von den belichteten Stellen angenommen, von den nicht belichteten abgestoßen wird, wodurch ein Bild entsteht. Von Schichten, wie dieselben zur Herstellung von Oeldrucken benutzt werden, lassen sich bei entsprechender Behandlung auch Umdrucke herstellen, wenn das Einfärben mit entsprechend weichen Farben geschieht (Oelumdruckverfahren).

Das photographische Umdruckverfahren in der Lithographie und zu Zwecken der Photochemigraphie besteht darin, daß man ein mit einer Gelatineschicht (mit oder ohne Albumingehalt) versehenes Papier (Umdruckpapier) mittels einer Bichromatlösung sensibilisiert. Das trockene Papier wird unter einem Negativ belichtet, trocken mit der Sammetwalze mit fetter Farbe eingewalzt, und dann in Wasser gelegt und das Bild durch gelindes Reiben entwickelt. Der Umdruck auf den Stein, auf Aluminium oder auf Zink geschieht mit einer lithographischen Handpresse bzw. mit einer Art Satinierpresse.

III. Inbibationsverfahren. Kopien auf Chromatgelatine, Fischleim u. dgl. werden in verschiedener Weise mit Farbstofflösungen gefärbt.

a) Es werden Chromatgelatinebilder mit ungefärbten Gelatineschichten nach Art des Pigmentdruckes hergestellt und die mit warmem Wasser entwickelten Bilder mit Farbstoffen angefärbt. Hierher gehören unter anderem zwei Verfahren zur Herstellung von Projektionsbildern der Gebr. Lumière[2]). Bei dem ersteren verwenden die Genannten wenig Pigment enthaltende Pigmentpapiere und färben das entwickelte Bild mit

1) Siehe Eder, Rezepte und Tabellen.
2) Phot. Korresp. 1890, S. 475.

Anilinfarbstoffen, bei dem letzteren Bromsilbergelatine und Ammoniumbichromat; nach der Färbung wird das Bromsilber mit Fixiernatron entfernt[1]).

Trägt man auf Zelluloidfilms Bichromatgelatineschichten auf, belichtet sie von der Rückseite unter einem Negativ und wäscht mit warmem Wasser aus, so verbleibt ein unlösliches Gelatinebild, welches Anilinfarbstoffe aufnimmt und gestattet, das Farbbild auf gelatiniertes Papier umzudrucken (Sanger Sheppard). Dieses Verfahren bildete den Ausgangspunkt zu einer vereinfachten Ausführungsform der Pinatypie von Gleichmacher und König.

b) Durch Behandeln mit Farbstofflösungen werden die in kaltem Wasser aufgequollenen Bildstellen belichteter Chromatgelatineschichten gefärbt (Hydrotypie von Ch. Cros[2]), Selles Dreifarbenverfahren[3])). Das erstere Verfahren wurde von L. Didier weiter bearbeitet und zum sogenannten Pinatypieverfahren ausgebildet, welches dann von König vervollkommnet wurde[4]).

Die Pinatypie, zu welchem Verfahren die Höchster Farbwerke die Materialien in den Handel bringen, ist ein Verfahren zur Herstellung von Dreifarbenbildern auf Papier und Glas, bei dem eine mit Bichromat lichtempfindlich gemachte Gelatineschicht unter einem Diapositiv belichtet und dadurch zum Teil gehärtet wird, das überschüssige Bichromat wird durch Wässern entfernt und die Gelatineschicht durch Einlegen in Lösungen geeigneter Farbstoffe (Diaminreinblau, Karmin, Mikadogelb, Primulin usw.) gefärbt, worauf der überschüssige Farbstoff abgespült wird. Bringt man nun ein feuchtes gelatiniertes Papier mit der gefärbten Schicht in einige Berührung, so gehen die Farbstoffe in dasselbe über und man erhält ein farbiges Bild. Für Dreifarbendiapositive wird das ausgewaschene Chromatgelatineteilbild auf Glas mit dem betreffenden Farbstoff gefärbt, gewaschen, alauniert, gewaschen und getrocknet, die zweite Schicht aufgebracht, unter dem betreffenden Teildiapositiv belichtet, ausgewaschen, gefärbt usw., wodurch man sehr lebhafte, naturfarbige Projektionsbilder erhält.

c) Farbige Bilder durch Anfärben entwickelter chromierter Bromsilbergelatinebilder mit Farbstoffen nach Art der Pinatypie. Hierher gehört unter anderem das Rawlinsche Verfahren[5]), eine Art Hydrotypie (siehe oben).

IV. Die Anthrakotypie von A. Sobacchi beruht auf der Eigenschaft der Chromatgelatine, daß die belichteten Stellen eine hornartige Beschaffenheit annehmen und behalten, wenn man die Chromatgelatineschicht kurze Zeit in warmes Wasser taucht, während die vom Licht nicht getroffenen Stellen bei dieser Behandlung aufquellen und etwas klebrig werden, so daß sie imstande sind, Farbpulver festzuhalten[6]).

Verfahren mit Chromaten und Kohlehydraten.

I. Gemische von Chromaten und arabischem Gummi werden nach der Belichtung in kaltem Wasser unlöslich.

Gummidruck[7]) ist ein Verfahren, welches insbesondere in Amateurkreisen stark kultiviert wird und als künstlerisches Ausdrucksmittel dienen kann. Zur Ausführung desselben wird eine Gummichromatlösung, mit

---

1) Phot. Korresp. 1899, S. 104.
2) Moniteur de la Phot. 1881, S. 67.
3) Phot. Korresp. 1896, S. 142, 294, 442.
4) D. R. P. Nr. 176693 (1905) der Höchster Farbwerke, siehe E. König, Die Farbenphotographie 1906, S. 54.
5) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1904, S. 534.
6) Chromatalbuminschichten zeigen ein ähnliches Verhalten, wenn sie nach der Belichtung mit etwas Ammoniak enthaltendem Wasser entwickelt werden (St. Florent, Bull. de la Soc. franc. Photogr. 1886, S. 182).
7) W. Kösters, Der Gummidruck. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).

geeigneten Aquarellfarben versetzt, auf Papier aufgetragen und nach dem Trocknen unter entsprechenden Negativen kopiert, das Bild mit Wasser entwickelt usw.[1]).

Das Verfahren gestattet die Herstellung von Kombinations- und Dreifarbendrucken durch öfteres Präparieren und Kopieren eines und desselben Druckes unter den entsprechenden Negativen bzw. den Teilnegativen.

Als Farben für die Zwecke des Gummidruckes geeignet erscheinen Chromgelb, Lichtocker, Goldocker, Venetianerrot, Indischrot, Ultramarin, Saftgrün 2, Chromgrün, Siena, Umbra, Sepia, Graphit, Rebenschwarz, Grünerde, Lampenschwarz, Kadmiumgelb, Krapprot usw.

Im Handel erscheint eine Anzahl von direkt kopierenden sogenannten Gummidruckpapieren, wie z. B. das Charbonvelourpapier von Artigues, das als Pigment Kohle enthält, ferner das Fressonpapier, das Autopastellpapier u. a. Diese Papiere werden von der Rückseite sensibilisiert und mit einem Brei aus warmem Wasser und feinen Sägespänen bzw. warmem Wasser und einem Kamelhaarpinsel entwickelt. Sehr verbreitet ist heute das Höchheimer-Gummidruckpapier, das ähnlich behandelt wird.

Renger Patzsch[2]) verwendet eine Gummieiweißlösung, Starneß[3]) eine Gummiharzpräparation zur Bildherstellung.

Manly sowie Foxlee und andere versuchten, die Ozotypie (siehe Seite 226) für das Gummidruckverfahren nutzbar zu machen (Gummiozotypie[4])).

II. Gemische von Chromaten mit Gummi, Zucker, Honig usw. verlieren im Lichte ihre Hygroskopizität und die damit verbundene Klebrigkeit.

Einstaubverfahren. Auf der diesbezüglichen Eigenschaft des Chromgummis beruhen die von Obernetter in München und Leth in Wien veröffentlichten Verfahren: Nach dem ersteren wird Papier mit einer Lösung von Gummiarabikum, Zucker (Honig) und Bichromat in Wasser überzogen und nach dem Trocknen unter einem Diapositiv belichtet. Dann wird mit Farbenpulver eingestaubt und der Ueberschuß an Farbe weggepinselt. Das Verfahren wird heute für die Zwecke der Emailphotographie in Anwendung gebracht, während es für die Herstellung von gewöhnlichen Kopien durch den Pigmentdruck völlig verdrängt worden ist.

Leth empfiehlt zum Zwecke der Emailphotographie eine Sensibilisierungsflüssigkeit, bestehend aus Kaliumbichromat 2 Teile, Gummi 15 Teile, Honig 3 Teile und Wasser 100 Teile. Das Einstauben geschieht mit feinstem Emailpulver (z. B. Kobaltnitrat 1 Teil, Eisenvitriol 1 Teil, Zinkvitriol 0,5 Teile, Manganvitriol 1 Teil, Salpeter 6 Teile werden geglüht, gepulvert, gewaschen und getrocknet) und Flußmittel (Mennige 6 Teile, Sand 2 Teile, Borax 1 Teil) im Verhältnis von 1:2—3 gemischt. Geymet[5]) präpariert mit einer Lösung von Honig 0,5 g, Glyzerin 2 ccm, Gummiarabikum 5 g, Stärkesirup 5 ccm und gesättigte Ammoniumbichromatlösung 20 ccm. Eingestaubt wird mit Emailfarbe (siehe oben).

Bearton[6]) stellt Einstaubbilder in folgender Weise her: Gummiarabikum (10 g), Zucker (10 g), Sublimat (0,05 g) werden in Wasser (192 ccm) und Alkohol (58 ccm) gelöst. Diese Lösung wird vor dem Gebrauch mit einer zehnprozentigen Ammoniumbichromatlösung im Verhältnis von 3 zu 1 Teil vermengt und auf die gut geputzten Platten aufgegossen. Man trocknet am besten im Trockenschrank bei etwa 50—60° C, dann wird

1) Eders Handb. d. Phot. 1917, IV. Bd., 3. Aufl., S. 220.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1904, S. 532; 1905, S. 459.
3) Engl. Patent Nr. 25244 (1902); Phot. Ind. 1903, S. 567.
4) Phot Chronik 1904, S. 642; Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 555, 560.
5) Traité pratique des emaux photographiques, Paris 1885.
6) Brit. Journ. of Photogr. 1889, S. 393.

unter einem Positiv belichtet, mit einem geeigneten Pigment (Graphit, Lampenruß usw.) eingestaubt. Jene Stellen, welche der Wirkung des Lichtes ausgesetzt waren, nehmen kein Pigmentpulver an. Es wird nun mit Rohkollodium übergossen, gewaschen und in Alaunlösung gebadet, bis die gelbe Farbe verschwindet.

Garniers[1]) Verfahren der „linearen Heliogravüre" besteht darin, daß die Kupferplatten mit einer Lösung von Zucker (2 Teile), Ammoniumbichromat (1 Teil) und Wasser (14 Teile) präpariert werden; beim Belichten verlieren die vom Lichte getroffenen Stellen ihre Hygroskopizität, während die geschützten Stellen klebrig bleiben und Staubpulver festzuhalten vermögen, wodurch diese Stellen porös und für Aetzflüssigkeiten durchdringlich werden, weshalb das Aetzen mit Eisenchloridlösung von 40° Bé in wenigen Minuten ein Bild liefert.

Zur Herstellung von Duplikatnegativen verwendet Obernetter[2]) folgendes Verfahren: Man übergießt Spiegelglasplatten mit einer Lösung von Dextrin (4 Teile), Zucker (5 Teile), Ammoniumbichromat (2 Teile) und Glyzerin (0,5 Teile) in Wasser (100 Teile), trocknet bei 60° R 5 bis 10 Minuten, exponiert noch warm unter einem Negativ und reibt die warmen Platten mittels Pinsels mit feinst geschlämmten Graphit ein, dann wird mit zweiprozentigem Rohkollodium übergossen, in Wasser eingelegt, die sich ablösende Schicht auf eine Glasplatte übertragen, mit Gummilösung (1 : 50) übergossen, getrocknet und gefirnißt.

An dieser Stelle soll noch ein Lichtpauseverfahren besprochen werden, welches im Jahre 1880 dem J. von Ytterheim patentiert wurde. Das Verfahren liefert Kopien von Zeichnungen u. dgl., welche schwarze Linien auf weißem Grunde wiedergeben. Es wurde deshalb mit dem Namen Negrographie bezeichnet[3]).

Zur Herstellung des lichtempfindlichen Papieres wird Rohpapier auf 25 prozentiger arabischer Gummilösung mit 15 % Alkoholgehalt schwimmen gelassen, getrocknet und auf eine siebenprozentige Kaliumbichromatlösung mit 5 % Alkoholgehalt sensibilisiert. Das getrocknete Papier wird unter der betreffenden Zeichnung belichtet (15 Sekunden bis 4 Minuten), während 15 Minuten ausgewässert und getrocknet. Dann wird es mit fetter Farbe trocken eingerieben und in zwei- bis dreiprozentige Schwefelsäure gebracht, in welcher sich die Zeichnung beim schwachen Reiben klar entwickelt. Statt der fetten Farbe kann man vorteilhaft eine Lösung von weißem Schellack (5 Teile) in absolutem Alkohol (100 Teile), welcher Rebenschwarz (15 Teile) zugesetzt wurde, auf die mit Wasser entwickelte und dann getrocknete Kopie auftragen. Man bringt dann in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure (3 : 100), in welcher sich die belichteten Teile ablösen, während an den Stellen des Papieres, an denen die Faser beim Entwickeln des Bildes bloßgelegt wurde, die Farbe haften bleibt.

Eiweißchromatverfahren.

Das Eiweißkopierverfahren wird nicht nur für Strichreproduktionen, sondern auch für direkte Kopien auf Zink zum Zwecke der Herstellung von Autotypien benutzt.

Zur Ausführung dieses Verfahrens ist ein verkehrtes Hautnegativ erforderlich. Die Zinkplatte wird mit Wasser und Kreide gereinigt und naß oder trocken mit lichtempfindlicher Chromateiweißlösung übergossen. — Die Chromateiweißlösung wird folgendermaßen hergestellt:

---

1) Phot. Mitt., Bd. 18, S. 240.
2) Phot. Korresp. 1874, S. 2, 8 u. 29.
3) D. R. P. Nr. 10443; siehe ferner Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 527.

Man löst einerseits

Wasser	60 ccm,
Ammoniumbichromat	3 g,
Alkohol	9 ccm

und fügt Ammoniak bis zur hellgelben Farbe der Flüssigkeit hinzu.

Andererseits schlägt man frisches Hühnereiweiß zu Schnee und läßt das flüssige Eiweiß über Nacht absetzen. Dieses wird zu gleichen Teilen mit obiger Chromatlösung vermischt; wenn die Eier nicht frisch sind (Kalkeier), muß man relativ mehr Eiweiß nehmen. Von den mit dem Chromateiweiß übergossenen Zinkplatten läßt man den Ueberschuß der Flüssigkeit ablaufen und läßt freiwillig oder bei gelinder Erwärmung trocknen. Hierauf wird das Bild kopiert und nach einer der folgenden Methoden entwickelt.

a) Anwendung einer Harzlösung. Für dieses Verfahren ist es gut, die Zinkplatte vor dem Ueberziehen mit der Chromateiweißlösung mit Alaun- und Salpetersäure anzurauhen. Die Kopie auf der Chromateiweißschicht wird mit folgender Lösung übergossen:

Chloroform	380 Teile,
Rektifiziertes Benzol	70 „
Absoluter Alkohol	33 „
Mastix	3 „
Methylviolett	4 „

Nach dem Trocknen des Harzüberzuges legt man in Wasser und reibt nach einiger Zeit die Oberfläche zart mit Baumwolle, bis das Bild entwickelt ist und mit blauvioletter Farbe auf der Platte steht. Dann ätzt man mit schwacher Salpetersäure und Gummilösung schwach an, trocknet und reibt in der bekannten Weise mit fetter Farbe an, wonach die eigentliche Aetzung erfolgt.

b) Anwendung von fetter Farbe. Die Kopie auf der mit Chromateiweiß überzogenen Zinkplatte wird mittels der Walze mit lithographischer Kreidefarbe, welche mit sehr wenig Firnis verdünnt ist, eingeschwärzt, dann in kaltes Wasser gelegt, durch sanftes Reiben mit Baumwolle entwickelt, getrocknet, mit Harzpulver (Kolophonium, Asphalt usw.) eingestaubt, angeschmolzen, retuschiert und geätzt.

Beim Renger-Patzschschen Eiweißgummidruckverfahren (siehe S. 224) wird eine hauptsächlich aus Eiweiß bestehende Schicht zur Bildherstellung verwendet, desgleichen bei dem von K. Pflanz beschriebenen Verfahren der „Allotypie", D. R. P. Nr. 167752.

Chromatkasein. Ein Verfahren zur „Herstellung von photographischen Farbdruckbildern ohne Uebertragung" wurde dem E. Bühler patentiert[1]). Bei diesem Verfahren wird ein Gemisch von Seife und Kaseinlösung verwendet, welches man mit einem geeigneten Farbstoff mengt und mit Bichromatlösungen sensibilisiert.

Verfahren, bei denen das Pigmentbild nicht durch direkte Belichtung entsteht.

1. Ein Verfahren, welches sich dem Pigmentprozesse anschließt, ist die von Manly erfundene Ozotypie. Dieselbe besteht darin, daß ein geeignetes Rohpapier oder besser einfaches Uebertragungspapier mit einer Lösung von Kaliumbichromat (7) und Mangansulfat (14) in Wasser (100) lichtempfindlich gemacht wird. Man kopiert unter einem Negativ, bis die Details in den Lichtern sichtbar werden, wäscht und trocknet. Nun wird gewöhnliches, nicht lichtempfindliches Pigmentpapier 1 Minute in ein Bad, bestehend aus Wasser (1000), Essigsäure (6) und Hydrochinon (1), gelegt und auf die vorher mit diesem Bade getränkte Kopie einwirken gelassen. Die weitere Behandlung (Abziehen des Papiers, Entwickeln usw.) geschieht wie beim Pigmentverfahren.

---

1) D. R. P. Nr. 154722 (1905).

Die chemischen Vorgänge bei der Belichtung des mit Manganosulfat und Kaliumbichromat präparierten Papieres bestehen in folgenden Reaktionen:

1. $K_2Cr_2O_7 = K_2CrO_4 + CrO_2 + O$,
2. $K_2CrO_4 + MnSO_4 = MnCrO_4 + K_2SO_4$.

Es entsteht also neben CrO_2 noch Manganchromat, weshalb die Kopien auch intensiver gefärbt sind als solche auf mit Bichromat allein sensibilisiertem Papier. Das Manganchromat wird von schwachen Säuren leicht unter Bildung von Manganoxyd zersetzt[1]).

2. Koppmanns Verfahren mit Bromsilberpigmentpapier. Bei demselben wird ein lichtempfindliches Bromsilberpapier, dessen Schicht ein Pigment enthält, verwendet. Man stellt durch Belichtung, Entwicklung usw. ein Silberbild in der Bromsilberpigmentgelatineschicht her, das nach dem Wässern mit einer Lösung von Kaliumbichromat behandelt wird. Das Silberbild bewirkt eine Zerlegung des Chromates und dadurch eine Gerbung der Gelatine an den silberhaltigen Bildstellen, wodurch diese unlöslich werden. Die weitere Behandlung des Papiers ist dieselbe wie jene des belichteten Pigmentpapiers (siehe Seite 217). Das unzersetzte Bromsilber wird aus dem Bilde durch Fixieren entfernt.

3. Manlys Ozobromverfahren. Auch hier bildet die Verwendung eines primären Silberbildes (Bromsilberbild) zur Erzeugung eines Pigmentbildes die Grundlage[2]). Der gut gewaschene, mit Formalin gehärtete und abermals gewaschene Bromsilberdruck wird in eine Schale mit kaltem Wasser gelegt. Man schüttet in eine zweite Schale eine genügende Menge der aus Kaliumbichromat, Kaliumferrizyanid, Kaliumbromid und Alaun bestehenden „Pigmentierlösung" und legt in diese Lösung ein Blatt geeigneten Pigmentpapiers. Sobald dieses schmiegsam geworden ist, bringt man es in die Schale mit Wasser, in welcher der Bromsilberdruck liegt, hebt beides zusammen heraus, paßt es aufeinander und läßt es unter leichter Beschwerung beisammen liegen. Das Bild kann nun mit warmem Wasser wie jeder gewöhnliche Pigmentdruck entwickelt werden; das zum Teil noch vorhandene schwarze Bromsilberbild kann durch Behandlung mit dem Farmerschen Abschwächer entfernt werden. Man kann aber auch nach einer anderen Methode verfahren, indem man die zusammenklebenden Papiere 1 Minute lang in kaltes Wasser legt, worauf sich das Pigmentpapier mit dem Bildeindruck abziehen läßt. Die Entwicklung des Pigmentbildes findet genau so wie beim gewöhnlichen Pigmentdruck statt, indem man auf einfaches Uebertragungspapier aufquetscht und dann in warmem Wasser entwickelt. Nach beiden Methoden erhält man ohne eine zweite Uebertragung richtig stehende Bilder. Die chemische Grundlage des Verfahrens liegt in folgendem: Die Ferrizyanid- und Haloidsalze der „Pigmentierlösung" führen eine Bromierung des Silberbildes herbei, wobei das Bichromat reduziert und die Gelatine unlöslich gemacht wird. Diese Wirkungen finden proportional der vorhandenen Silbermengen statt. Die Bilderzeugung geschieht nicht durch katalytische Vorgänge, sondern auf chemischem Wege und läßt sich durch folgende Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$4\,Ag + 4\,K_3FeCy_6 = Ag_4FeCy_6 + 3\,K_4FeCy_6,$$

$$Ag_4FeCy_6 + 4\,KBr = 4\,AgBr + K_4FeCy_6,$$

$$6\,K_4FeCy_6 + 5\,K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2O = 6\,K_3FeCy_6 + 8\,K_2CrO_4 + Cr_2(OH)_6.$$

Ein auf dem Prinzip des Ozobromdrucks beruhendes Verfahren ist die von Koppmann[3]) beschriebene „Pigmentgravure", bei der statt der Leimschicht von Pigmentpapier eine Pigmentschicht verwendet wird, welche durch Auftrag einer alkalischen, mit Pigment angeriebenen Kaseinlösung auf das Silberbild erhalten wird.

4. Bromöldruck, Bromölumdruck[4]). Bei diesen Verfahren wird ein Bild auf Bromsilbergelatinepapier oder Gaslichtpapier als Grundlage

1) Eders Handb. d. Phot., IV. Teil, 3. Aufl., S. 253; siehe auch v. Hübl, Die Ozotypie 1903.

2) Engl. Patent Nr. 17007 (1905).

3) Phot. Ind. 1908, S. 1268.

4) E. Meyer, Bromöldruck, 1914. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle.

benutzt und nach Behandlung mit der aus Wasser, Kupfervitriol, Bromkalium und Kaliumbichromat bestehenden Bleichlösung, welche mit etwas Salzsäure angesäuert wurde, mit Wasser abgespült, in 1—3 prozentige Schwefelsäure gelegt, gewaschen, fixiert und abermals gewaschen. Das so erhaltene Bild wird in derselben Weise, wie dies beim Oeldruck geschieht, durch Behandeln mit fetter Farbe sichtbar gemacht bzw. auf geeignetes Papier umgedruckt (siehe Seite 222).

Molybdän.

Symb. = Mo. Atomgewicht 95,8.

Findet sich hauptsächlich in zwei Mineralien, im Molybdänglanz (Wasserblei) und im Gelbbleierz. Das Molybdän ist ein weißes Metall, welches das spezifische Gewicht 8,6 besitzt. Es schmilzt bei 2100° C. Beim Glühen an der Luft wird es zu Molybdäntrioxyd MoO_3 oxydiert. Analog den Chromaten leiten sich von diesem eine Reihe von Salzen ab, welchen entweder die normale Molybdänsäure H_2MoO_4 oder Polysäuren zugrunde liegen, z. B. K_2MoO_4, $K_2Mo_2O_7$, $K_2Mo_3O_{10}$, $K_6Mo_7O_{24}$ usw.

Das wichtigste Salz ist das Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$, welches durch Auflösen von Molybdäntrioxyd in Ammoniak erhalten wird. Das im Handel vorfindliche Salz wird durch Eindampfen der Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak bei gelinder Wärme bis zur Kristallisation erhalten und ist heptamolybdänsaures Ammoniak, welches der Formel $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 + 4\,H_2O$ entspricht und haltbarer als das erstere Salz ist. Ammoniummolybdat dient als Reagenz auf Phosphorsäure, indem es in der mit Salpetersäure versetzten Lösung eines Phosphates einen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat $14\,MoO_3 + Po_4(NH_4)_3 + 4\,H_2O$ bildet.

Läßt man auf Molybdänsäurelösungen Reduktionsmittel einwirken, so werden verschiedene niedere Oxyde gebildet und die Lösungen färben sich blau (Mo_3O_8), dann grün, endlich braunrot und zuletzt gelbbraun (Molybdänsesquioxyd Mo_2O_3).

Auch das Licht bewirkt Reduktion der Molybdänsäure. Lösungen von Ammoniummolybdat sind wenig lichtempfindlich. Die Lichtempfindlichkeit solcher Lösungen wird aber durch Zusatz von Alkohol, Zucker, organischen Säuren usw. wesentlich gesteigert. Solche Flüssigkeiten färben sich bereits nach einer Viertelstunde im Sonnenlichte intensiv blau (Liesegang[1]).

Die photographischen Eigenschaften der molybdänsauren Salze untersuchte H. Niewenglowsky[2]) und neuerer Zeit Th. Baker[3]), ferner De Ruyter[4]). Niewenglowsky präparierte gelatiniertes Papier mit einer Lösung von Molybdänsäure, welche er durch Umsetzung von Bariummolybdat mit der zur Ausfällung des Bariums nötigen Menge Schwefelsäure darstellt, trocknet und belichtet, wodurch ein grünes Bild erhalten wird. Das käufliche Ammoniummolybdat

1) Phot. Arch. 1893, S. 193.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 24.
3) The Phot. Journ. 1901, S. 333.
4) Brit. Journ. Phot. 1908, S. 146.

gibt, wenn man gelatiniertes Papier mit der 5prozentigen Lösung präpariert und trocknet, unter einem Negativ belichtet ein blaues Bild, das aus dem Oxyd Mo_3O_8 ($2\,MoO_3 \cdot MoO_2$) besteht.

Thorne Baker verfährt bei Herstellung von Molybdänkopien folgendermaßen: 1 g metallisches, pulverförmiges Molybdän wird mit Königswasser behandelt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung auf etwa 20 ccm mit Wasser verdünnt und filtriert. In dem Filtrat weicht man 1 g Gelatine ungefähr 1 Stunde lang, worauf man auf dem Wasserbade unter beständigem Rühren erwärmt, bis die zuerst entstehende gelatinöse Masse sich zumeist gelöst hat. Mit der filtrierten klaren Lösung überzieht man gewöhnliches oder Barytpapier. Nach dem Trocknen kopiert man am besten in direktem Sonnenlichte so lange, bis das Bild die nötige Kraft besitzt, denn nachträgliches Verstärken ist bis jetzt kaum durchführbar. Zum „Fixieren" dient einprozentige Essigsäure. Molybdänsäure kann zur Blautonung von Bromsilberdrucken verwendet werden Man bereitet sich ein derartiges Tonbad durch Auflösen von 10 g Molybdänsäure in 50 ccm Ammoniak (verdünnt 1 : 1) und Eingießen der Lösung in 100 ccm Salpetersäure (gleiche Teile Säure D = 1,14 und Wasser). Von dieser Lösung werden zur Tonung 50 ccm mit 150 ccm Wasser und 10 g Kaliummetabisulfit versetzt (Namias[1]).

Ammoniumthiosulfat entsteht beim Einleiten von H_2S bis zur Sättigung in eine Ammoniummolybdatlösung. Die wässerige ammoniakalische Lösung des Salzes dient zum Tonen von mit Bromkaliumblutlaugensalzlösung gebleichten Bromsilberdrucken. H. E. Smith[2]).

Wolfram.

Symb. = W. Atomgewicht 184.

Das Wolfram ist kein sehr seltenes Element, es kommt gebunden an Kalk im Scheelith, an Eisen (Wolframerz) usw. vor. Das aus dem Trioxyd dargestellte Wolframmetall bildet ein graues Pulver vom spezifischen Gewichte 18,73, welches bei sehr hoher Temperatur (2580° C) schmilzt und dann eine weiße, spröde Masse darstellt. Es wird zur Herstellung von Metallfäden für Glühlampen verwendet. Es bildet drei Oxyde WO_2, W_2O_5 und WO_3, von denen das Trioxyd mit starken Basen Salze bildet. Durch Auflösen von Wolframtrioxyd in Alkalien erhält man Lösungen der Alkaliwolframate, welche, heiß mit Säuren zersetzt, gelbe Wolframsäure abscheiden. Die Wolframsäure H_2WO_4 wird als Pigment (Mineralgelb) zur Herstellung von Druckfarben verwendet und eignet sich sehr gut zur Hervorbringung grüner Farbmischungen.

Von den Salzen der Wolframsäure ist das Natriumwolframat das bekannteste; demselben kommt die Zusammensetzung $Na_2WO_4 + 2\,H_2O$ zu. Das Natriumwolframat wird durch Schmelzen von Wolframerz mit Soda erhalten; es bildet farblose Kristalle von herb-metallischem Geschmack, welche sich in Wasser leicht lösen. Die Lösung reagiert alkalisch.

Es wird im Kattundruck als Beizmittel, ferner zum Imprägnieren von Stoffen, um diese feuersicher zu machen, und in der Photographie bei Herstellung von Goldtonbädern verwendet.

---

1) Phot. Rundschau 1913, S. 159.
2) Phot. Chronik 1909, S. 249.

Solche Tonbäder eignen sich gut für Albuminpapierkopien und sind auch zum Tonen des Protalbinpapiers verwendbar.

Ein solches Tonbad erhält man z. B., wenn man 1 Liter Wasser, 20 g Natriumwolframat und 5 g Borax löst und einige Stunden vor dem Gebrauche zu je 100 ccm dieser Vorratslösung 10 ccm Goldchloridlösung (1 : 100) zufügt. Für Protalbinpapier ist diese Lösung auf das Doppelte zu verdünnen und der Boraxgehalt auf 0,5 g pro 1000 ccm herabzusetzen.

Ein Goldtonfixierbad zur Hervorbringung roter Töne auf Silberbildern erhält man durch Auflösen von 18 Teilen Natriumwolframat, 30 Teilen Rhodanammonium, 290 Teilen Fixiernatron in 960 Teilen Wasser, wozu allmählich 1,5 Teile Goldchlorid, in 190 Teilen Wasser gelöst, zugegeben werden[1]).

Wolfram- oder molybdänsäurehaltige Gelatine- oder Eiweißschichten verlieren durch Belichten beim Behandeln mit Barium- oder Aluminiumazetat ihre Löslichkeit. De Ruyter a. a. O.

Von weiteren Salzen der Wolframsäure ist das Kalziumwolframat in kristallisierter Form, sowohl der Scheelith als auch das künstliche Präparat, wie man es durch Glühen von Natriumwolframat mit Chlornatrium und Chlorkalzium in einem Tiegel und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhält[2]), zu nennen. Weißes kristallinisches Pulver, welches, da es beim Auftreffen von Röntgenstrahlen fluoresziert, zur Herstellung von Fluoreszenzschirmen und Verstärkungsschirmen bei photographischen Aufnahmen mit solchen Strahlen dient (Edison). Besser soll sich zu diesem Zwecke eine feste Lösung von Kupferwolframat in Kalziumwolframat eignen (W. Arnold[3])).

Das Bariumwolframat ist ein weißes, schweres Pulver, welches die Vorzüge des Bleiweißes (gute Deckung) und jene des Zinkweißes (Unveränderlichkeit an schwefelwasserstoffhaltiger Luft) vereinigt. Es findet als weiße Farbe an Stelle des Bleiweißes eine wenn auch beschränkte Anwendung.

Das Nickelwolframat ist hellgrün, das Chromowolframat dunkelgrün, das Kobaltowolframat violett (wird durch Glühen prachtvoll blau) — Stannowolframat ist indigblau (Thessies-Blau) — Ferriwolframat ist chamois gefärbt. Diese Salze finden als Wolframfarben Verwendung.

Endlich sind die Wolframbronzen, und zwar die Safranbronze (Wolframoxyd-Natriumwolframat), die Magentabronze (Wolframoxyd-Kaliumwolframat) und das Gemisch beider Salze, das Wolframviolett, zu erwähnen. Das erstere Salz, „wolframsaures Wolframoxydnatrium", bildet prachtvoll goldgelbe, glänzende Blättchen, das analoge Kalisalz violette, kupferglänzende Nadeln. Beide Salze sind außerordentlich beständig und werden von den Säuren und Alkalien fast nicht angegriffen, eignen sich daher sehr gut zur Herstellung von Bronzefarben.

Die Lichtempfindlichkeit der wolframsauren Salze bzw. der Wolframsäure wurde von Liesegang konstatiert, welcher be-

1) Amateur-Phot. 1903, S. 99.
2) Phot. Wochenbl. 1896, S. 205.
3) Zeitschr. f. Elektrochemie 1896, S. 602.

obachtete, daß ein sukzessive mit Natriumwolframatlösung und dann mit Salzsäure behandeltes Papier sich im Lichte blau färbt[1]). Liesegang[2]) beobachtete ferner, daß Lösungen von Natriumwolframat und Zitronensäure, auf Papier aufgetragen, bei Belichtung blaue Färbungen geben und daß Mischungen von Natriumwolframat mit Rhodanammonium und Gummiarabikum bei Belichtung unlöslich werden[3]). Wassiljewa[4]) beobachtete, daß die durch Salzsäure und Natriumwolframat gefällte Wolframsäure, bei Gegenwart von einigen organischen Substanzen belichtet, zu blauem Wolframoxyd reduziert wird.

Uran.

Symb. = U. Atomgewicht 238,5 (239).

Das Uran kommt nicht gediegen, sondern stets verbunden mit anderen Elementen in einigen seltenen Mineralien, insbesondere im Uranpecherz vor. Es ist stahlgrau, hat das spezifische Gewicht 18,7, und verbrennt, an der Luft erhitzt, unter lebhafter Lichterscheinung zu Uranooxyd.

Uranoverbindungen

sind grün oder braun gefärbt und leicht oxydierbar.

Uranooxyd (Uranoxydul) UO_2, Mol.-Gew. 270,5, ist ein braunes bis braunschwarzes Pulver, welches metallisch glänzt und leicht Sauerstoff aufzunehmen vermag. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von Uranosulfat $U(SO_4)_2$ und in Salpetersäure, wobei es oxydiert wird. Durch Erhitzen des Uranooxyds im Chlorwasserstoffstrom wird Uranochlorid (Uranchlorür) UCl_4, Mol.-Gew. 380,5, erhalten, es kristallisiert in grünen Oktaedern, ist leicht in Wasser löslich und wirkt analog den Ferrosalzen stark reduzierend.

Uraniverbindungen.

Die Uranisalze haben meist eine gelbe Farbe, die Lösungen reagieren sauer und sind wie jene aller löslichen Uransalze giftig. Alkalien fällen gelbe Uranate. Die Uranate sind bezüglich ihrer Zusammensetzung den Dichromaten ähnlich. $K_2U_2O_7$, $Na_2U_2O_7$ usw. Die Uraniverbindungen enthalten alle Sauerstoff, und man betrachtet sie daher als Verbindungen des Radikals Uranyl UO_2.

Uranioxyd (Urantrioxyd, Uranyloxyd) UrO_3, Mol.-Gew. 286,5, wird durch Erhitzen des Nitrats als rotes Pulver erhalten, beim weiteren Erhitzen geht es in das grüne Oxyduloxyd U_3O_8 über.

An der Luft ist es beständig, in Säuren löst es sich und bildet Uransalze, mit starken Basen gibt es Salze, Uranate.

Uranylhydroxyd $UrO_2(OH)_2$, Mol.-Gew. 304,5, wird durch Erhitzen des Nitrats und Auskochen des Rückstandes mit Wasser als gelbes Pulver erhalten.

1) Phot. Arch. 1865, S. 152.
2) Phot. Arch. 1893, S. 180.
3) Phot. Arch. 1894, S. 65.
4) Chem.-Ztg. 1912, Bd. 36, S. 199.

Uranylnitrat (Urannitrat, salpetersaures Uranyl) $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, Mol.-Gew. 502,5. Entsteht, wenn man ein Oxyd des Urans in erwärmter Salpetersäure löst. — Gelbe, grünlich schimmernde Kristalle, welche sich in Wasser mit gelber Farbe lösen und auch in Alkohol und Aether löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt es zuerst, verwandelt sich dann in ein basisches Salz und gibt schließlich Uranioxyd bzw. Oxyduloxyd. Alkalien fällen aus wässerigen Uranylnitratlösungen Uranate. Die Uranylsalze geben mit Ferrozyankalium einen braunen Niederschlag von Uranferrozyanid, während Ferrizyankalium keine Fällung hervorbringt.

Das Uranylnitrat wird in der Photographie häufig verwendet. Zur Verstärkung von Bromsilbergelatinenegativen werden nach E. Vogel 50 ccm einer Lösung von rotem Blutlaugensalz (1 : 100) mit 50 ccm Urannitratlösung (1 : 100) und 10—12 ccm Essigsäure gemischt. An Stelle der Essigsäure kann Ameisensäure (Eder[1])), Zitronen- oder Oxalsäure verwendet werden (L. J. Bunel[2])).

Die Platten verstärken sich in diesem Bade mit rotbrauner Färbung. Die Verstärkung ist eine sehr ausgiebige. Der gemischte Verstärker hält sich nur wenige Tage lang.

Die Wirkung dieser Verstärkungsmethode beruht darauf, daß sich das Silber des Bildes mit dem Ferrizyankalium in Ferrozyansilber und Ferrozyankalium umsetzt, welche auf das Uranylnitrat in der angegebenen Weise unter Bildung eines braunroten Niederschlages von Ferrozyanuran einwirken.

Selle[3]) benutzte den Uranverstärker bereits im Jahre 1865 für Kollodiumplatten, er verwendete hierzu folgende Mischung: Uransalz 10 Teile, Ferrizyankalium 10 Teile und Wasser 500 bis 1000 Teile.

Uranylnitrat wird zum Abschwächen von Positivbildern empfohlen. Eine derartige Abschwächung erhält man, wenn man nach E. Valenta[4]) 1 Liter Fixiernatronlösung (1 : 4) mit 10 ccm Urannitratlösung (1 : 10) vermengt. Urannitratlösungen können ferner mit Vorteil zum Tonen (Rötel) von Zelloidin- oder Aristokopien verwendet werden, hierzu dient z. B. eine Lösung von Thiosinamin, welche mit Urannitratlösung versetzt wurde. Nach Valenta[5]) eignet sich hierzu folgende Flüssigkeit: Thiosinamin 5 g, Wasser 500 ccm, Urannitratlösung (1 : 10) 5—10 ccm.

Namias wendet Gemische von Ferrizyankalium- mit Urannitratlösung, Rhodanammonium, Eisessig und Wasser als Tonungsmittel für Positivbilder an.

Hübl empfahl diese Methode zum Brauntonen der schwarzen Platindrucke[6]), er verwendet sehr verdünnte Lösungen von Uranylnitrat und Ferrizyankalium bei Gegenwart von reduzierenden

1) Eder, Rezepte und Tabellen, IX. Aufl., S. 31.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1904, S. 496.
3) Phot. Arch. 1865, S. 326, 393.
4) Phot. Korresp. 1894, S. 116.
5) Phot. Korresp. 1894, S. 118.
6) Phot. Korresp. 1894, S. 557; siehe auch „Platindruck".

Körpern: Rhodanammonium, Natriumsulfit, Thiosinamin usw. zu diesem Zwecke. Das entstehende Ferrozyanuran scheint sich nur an jenen Stellen, wo metallisches Platin vorfindlich ist, niederzuschlagen, da die Weißen sich nicht verändern.

Das Uranylnitrat ist, wenn es mit organischen Substanzen in Berührung kommt, lichtempfindlich und wird dabei zu Uranosalz reduziert. Wenn man daher ein mit der Lösung eines Uranylsalzes getränktes und dann getrocknetes Papier unter einem Negativ belichtet, so erhält man ein schwaches grünes Bild, welches, mit entsprechenden „Hervorrufern" behandelt, kräftig in der entsprechenden Farbe (Silbersalze: schwarz; Goldsalze: violett; Ferrizyankalium: rotbraun) hervortritt[1]).

Wothly verwendete Uranylnitrat mit Silbersalzen in einem entsprechenden inaktiven Mittel (Kollodium) gelöst als lichtempfindliche Schicht im Kopierprozeß. Man stellt das Urankollodium nach Ost in der Weise her, daß man eine alkoholische Uranylnitratlösung 1 : 2 (9 Teile) mit Silbernitratlösung 1 : $^1/_2$ (1 Teil) mischt und Kollodium (16 Teile), welches geringe Mengen von Rizinusöl und Kanadabalsam enthält, zufügt. Man gießt die Lösung auf Papier. Belichtet wird unter einem Negativ, wobei man ein braunes Bild erhält. Es entsteht nämlich unter dem Einfluß des Lichtes Uranosalz, welches das Silbersalz reduziert. Die Bilder werden mit verdünnter Essigsäure (1 : 250) gewaschen, in einem Rhodangoldtonbad getont und dann fixiert; das Verfahren führt nach seinem Erfinder den Namen „Wothlytypie". Auch Mischungen von Uranylnitrat mit Kollodium und Platin- oder Palladiumsalzen können zur Bilderzeugung dienen.

Ein Verfahren der Bildherstellung mit Uran- und Silbersalzen ohne Kollodium wurde von J. Bartlett[2]) empfohlen. Nach demselben wird mit einer Gelatine-Kaliumoxalat-Oxalsäurelösung nachgeleimtes Papier auf einer Uranylnitrat-Silbernitratlösung schwimmen gelassen. Nach dem Trocknen wird exponiert und das Bild mit einem der Hauptmenge nach aus Eisenvitriol-Weinsäurelösung bestehenden Entwickler hervorgerufen.

Uranylchlorid (Uranoxychlorid, Uranchlorid) UO_2Cl_2, Mol.-Gew. 341,5, wird durch Eindampfen von Uranylnitrat mit Salzsäure erhalten und stellt eine gelbgraue, zerfließliche Masse dar, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst.

Das Uranylchlorid erteilt nach E. Valenta der Chlorsilberkollodiumemulsion für den Auskopierprozeß, wenn es an Stelle anderer Chloride teilweise oder ganz zum Chlorieren verwendet wird, die Eigentümlichkeit, daß mit solchen Emulsionen hergestellte Papiere sehr harte Kopien liefern, d. h. daß dieselben eine sehr kurze, nur wenig Tonabstufungen enthaltende Skala (kurze Gradation) zeigen. Solche Papiere eignen sich daher für dünne, kraftlose,

1) Eders Handb. d. Phot., IV. Teil, 1900, S. 264.

2) Phot. News 1907, S. 149. Ueber eine Vorschrift zur Herstellung von Uransilberkopierpapier siehe ferner Phot. Rundschau 1912, S. 241, und das D. R. P. Nr. 255837 (E. Rickmann).

verschleierte Negative, mit denen sie immer noch brillante Kopien geben [1]).

Eine fünfprozentige Uranylbromidlösung auf Papier gibt Lichtbilder, welche sich mit Ferrizyankalium hervorrufen lassen [2]).

Uranylphosphat, durch Umsetzung von Chlorid mit Alkaliphosphaten in wässeriger Lösung als unlöslicher Niederschlag erhalten, ist an und für sich nicht lichtempfindlich, wohl aber dessen Lösung in Weinsäure.

Fällt man ein lösliches Uranylsalz mit Natronlauge, so erhält man einen gelben Niederschlag von Natriumuranat $Na_2U_2O_7$, welches Salz als Farbe den Namen Urangelb führt und in der Glas- und Porzellanmalerei sowie zur Herstellung des gelbgrünen Uranglases Verwendung findet.

Radioaktive Stoffe.

Ein Jahr, nachdem Röntgen (1896) die nach ihm benannten Strahlen entdeckt hatte, fand H. Becquerel, daß Uran und seine Salze Strahlen aussenden, welche durch starkes Papier und selbst durch dünne Metallplatten auf die photographische Platte wirken und denen die Eigenschaft zukommt, Gase zu ionisieren, für Elektrizität leitend zu machen.

Im Jahre 1898 wurde gleichzeitig von Frau Curie und G. C. Schmidt diese Art Strahlung auch an Thoriumverbindungen nachgewiesen und schließlich von Frau Curie erkannt, daß ausschließlich uran- und thoriumhaltige Stoffe und Mineralien „radioaktiv“ sind. Mit letzterem Worte bezeichnet man Stoffe, welche ohne äußere Veranlassung Becquerelstrahlen aussenden, und bei denen diese Emission von einer bestimmten Art von Atomen ausgeht. Auch bei Kalium und Rubidium wurde neuester Zeit von Campbell Radioaktivität, wenn auch nur in sehr geringem Maße, nachgewiesen.

Die Zahl der radioaktiven Stoffe, welche man heute kennt, ist etwa 30; sie entstehen durch eine eigentümliche, von selbst verlaufende, nicht beeinflußbare Umwandlung des Radiums bzw. des Thoriums. Sie sind charakterisiert durch ihre radioaktiven Eigenschaften, die Art und Reichweite der von ihnen ausgesandten Strahlen und durch ihre mittlere Lebensdauer.

Radioaktive Uranabkömmlinge.

Das Rohmaterial bildet das Uranpecherz (Pechblende), welches im wesentlichen aus uransaurem Uranoxyd neben etwas Bleiuranat besteht und außerdem viele Schwermetalle, sowie Verbindungen von Selen, Tellur, Arsen, Antimon enthält. In der Pechblende entdeckten die Curies im Jahre 1898 zuerst das Polonium, welches beim Gang der Analyse das Wismut begleitet, dann gemeinsam

1) Phot. Korresp. 1895, S. 378.
2) Eder, Photochemie (1906), S. 185.

mit G. Bémont das Radium, welches sich dem Barium ähnlich verhält, worauf im Jahre 1899 die Entdeckung des Aktiniums durch Debierne folgte.

Radium [1]).

Symb. = Ra. Atomgewicht 226,4.

Alle uranhaltigen Mineralien enthalten Radium, und zwar kommen auf 1000 kg Uran etwa 320 mg Radium. Dasselbe ist weiß glänzend, schmilzt bei 700 ° C, schwärzt sich an der Luft infolge Nitridbildung, zersetzt Wasser.

Von den Salzen des Radiums sind die Halogenverbindungen annähernd rein dargestellt worden. Das bekannteste ist das Bromid $RaBr_2 + 2H_2O$; es bildet farblose Kristalle, ist wasserlöslich und geht an der Luft langsam in das Karbonat über.

Die Radiumsalze färben sich allmählich, leuchten im Dunkeln und sind der Sitz einer Wärmeentwicklung, wodurch sie stets um einige Grade wärmer sind als die sie umgebende Luft. In der Nähe von Radiumsalzen wird die Luft ozonisiert. Sie färben die Bunsenflamme karminrot, das Flammenspektrum zeigt zwei Banden im Rot, eine Linie im Blaugrün und zwei im Violett.

Radiumsalze senden fortwährend Strahlen aus (α-, β-, γ-Strahlen), außerdem stoßen sie ein Gas aus, die Radiumemanation, welche stark radioaktiv, aber nur kurzlebig ist.

Die α-Strahlen werden als positiv geladene Heliumatome betrachtet und sind den Kanalstrahlen ähnlich; sie werden vom Magneten abgelenkt und verlieren in bestimmter Entfernung vom Ausgangsstoff Ionisierungsvermögen, photographische Wirksamkeit und Leuchtwirkung beim Auftreffen auf Sidotblende. Hierbei entsteht nach Dewar Helium. — Die β-Strahlen werden im magnetischen Felde stärker und in entgegengesetzter Richtung abgelenkt und verhalten sich wie Kathodenstrahlen. Man betrachtet sie jetzt als „negative Elektronen“ (siehe Seite 55). Die γ-Strahlen werden nicht abgelenkt, haben aber die größte Durchdringungsfähigkeit —, photographische Wirkung usw. Sie ähneln den Röntgenstrahlen.

Radiumstrahlen wirken auf lichtempfindliche photographische Präparate, ausgenommen Jodsilber, wie Lichtstrahlen, durchdringen Fleisch, ebenso wie Knochen, färben viele Salze und Mineralien, z. B. Diamant, grau (es wird Graphit abgeschieden); weißer Phosphor geht in roten über, Salpetersäure, Jodsäure, Jodoform, Wasserstoffsuperoxyd werden reduziert.

Die Radiumemanation wird von Rutherford, Soddy und Ramsay als Element angesehen (Niton, Atomgewicht 222,4). Sie ist nur wenig beständig, verliert ihre Aktivität in etwa einem Monat vollkommen. Bei dem Verschwinden der Emanation entstehen α-Teilchen, positiv geladene Heliumatome, welche sich allmählich in Helium umwandeln, außerdem entstehen feste Stoffe. Man glaubt

1) Nach Richter, Anorg. Chemie 1914; siehe auch L. Grätz, Physik 1917.

sechs Stoffe Radium A, B, C, D, E_1, E_2, F nachgewiesen zu haben, deren letzter mit dem Polonium identisch ist, und welche aus einander in obiger Reihenfolge, von A ausgehend, entstehen. Nach Ansicht der obengenannten Forscher ist der Mutterstoff für zwei Reihen aktiver Elemente das Uran, dessen mittlere Lebensdauer sehr groß ist, es sendet α-Strahlen aus und verwandelt sich in kurzlebiges Uran X, welches unter Abgabe von β- und γ-Strahlen in langlebiges Ionium und dieses in Radium übergeht usw. Eine zweite Reihe von Uranabkömmlingen geht vom Aktinium (siehe S. 235) aus:

Aktinium → Radioaktinium → Aktinium X → Emanation →
→ Aktinium A, B, C, D → . . .

Radioaktive Thorabkömmlinge.

Wie vom Uran leiten sich auch vom Thorium eine Reihe radioaktiver Umwandlungsstoffe ab, welche deshalb wichtig sind, weil sie sich aus dem Monazitsand bzw. Thorianit in größerer Menge erhalten lassen als die Radiumsalze aus der Pechblende.

Thor → Mesothorium I → Mesothorium II → Radiothor → Thor X →
→ Emanation (Gas) → Thor A → B → C → D → . . .

Radiumfrei und einheitlich wurde noch keiner dieser Stoffe erhalten. Der wichtigste dieser Stoffe ist das Mesothorium, es ist zur Zeit neben dem Radium die wichtigste radioaktive Substanz und steht im Preise bei gleicher Aktivität bedeutend niedriger als das Radium.

Gruppe des Zinns.

Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium und Thorium.

Zinn.

Symb. = Sn. Atomgewicht 119.

Das Zinn ist ein schon seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall, obwohl es sich nicht im gediegenen Zustande, sondern nur gebunden in der Natur vorfindet. Es wird aus seinem Haupterze, dem Zinnstein (Zinndioxyd), durch Schmelzen des entsprechend vorbereiteten Materials mit Kohle und Zusatz von etwas Kalk gewonnen. Reines Zinn ist fast silberweiß, hat das spezifische Gewicht 7,3, ist ziemlich weich und dehnbar, läßt sich zu dünnen Blättern (Stanniol) umwalzen; es knirscht beim Biegen (Zinngeräusch) und schmilzt bei 232 ° C. An der Luft verändert es sich nur wenig, weshalb es zum Schutze für Eisengegenstände verwendet wird (Weißblech, verzinnter Draht usw.). Im geschmolzenen Zustande oxydiert es sich oberflächlich, sehr stark erhitzt verbrennt es zu Zinndioxyd SnO_2.

Das Zinn findet ferner Verwendung als Zusatz zum Schriftmetall, beim Hintergießen von Galvanos und zur Herstellung ver-

schiedener Legierungen (Bronze, Kanonenmetall, Britanniametall, Schnellot u. a.).

Mit Sauerstoff gibt es zwei Verbindungen: Das Stannooxyd (Zinnmonoxyd) und das Stannioxyd (Zinndioxyd), welches letztere den Charakter einer Säure insofern besitzt, als es mit starken Basen Salze zu bilden vermag, weshalb es auch den Namen Zinnsäure führt.

Stannoverbindungen.

Stannooxyd (Zinnmonoxyd, Zinnoxydul) SnO, Mol.-Gew. 135, entsteht beim Erhitzen von Zinnoxydulhydrat $Sn(OH)_2$ in einer inaktiven Atmosphäre als schwarzbraunes Pulver, welches an der Luft erhitzt zu Zinndioxyd verbrennt.

Stannohydroxyd (Zinnoxydulhydrat) $Sn(OH)_2$, Mol.-Gew. 153, wird durch Fällung einer Stannochloridlösung mit Natriumkarbonat als weißer Niederschlag erhalten. Es ist in Kalilauge löslich und diese Lösung scheidet beim langsamen Erhitzen schwarze Kristalle von Zinnmonoxyd ab. Beim Kochen der Lösung wird Kaliumstannat K_2SnO_3 gebildet und metallisches Zinn ausgeschieden.

Das Hydroxyd bildet beim Auflösen in Säuren Salze, von denen das Stannochlorid (Zinnchlorür, Zinndichlorid) $SnCl_2 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 226, ein kräftiges Reduktionsmittel darstellt, welches in der Färberei unter dem Namen „Zinnsalz" verwendet wird. Die Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und es scheidet sich basisches Zinnchlorür ab. Das Zinnchlorür findet als Reduktionsmittel zur Fällung von Metallen (Silber, Quecksilber) Anwendung.

Helain[1]) empfiehlt eine Lösung von 1 Teil Zinnchlorür, 1 Teil Weinsäure und 50 Teilen Wasser zum Schwärzen der mit Quecksilberchlorid gebleichten Negative. Es dient ferner zum Verstärken von Silberbildern, indem man dieselben mit Ferrizyankaliumlösung behandelt und das gebleichte Bild sodann in Zinnchlorürlösung legt und schließlich mit Ammoniak behandelt (Neugschwender[2]).

Es dient ferner als chemischer Sensibilisator in der Photochromie, indem es die Bildung von Silbersubchlorid befördernd wirkt. Eine Zinnchlorürlösung, welche etwas Chlorid enthält, gibt mit Aurichlorid einen purpurfarbigen Niederschlag (Purpur des Cassius), welcher in der Porzellanmalerei als Farbe verwendet wird.

Stannojodid SnJ, Mol.-Gew. 245,9 (Zinnjodür), wird durch Fällung als amorpher Niederschlag erhalten, im Lichte wird derselbe kristallinisch und bildet rubinrote Nadeln (Warden[3]).

Durch Auflösen von Zinn in Schwefelsäure erhält man Stannosulfat.

Leitet man in eine Zinnchlorürlösung Schwefelwasserstoff, so fällt Stannosulfid (braunes Zinnchlorür, Zinnmonosulfid)

1) Phot. Chronik 1902, S. 140.
2) Chem.-Ztg., Repert., 1911, S. 36.
3) Chem. Centralbl. 1897 (I), S. 456.

SnS, Mol.-Gew. 151, welches sich in konzentrierter Salzsäure löst. In Alkalimonosulfidlösungen ist es unlöslich; aus Polysulfidlösungen (gelbes Schwefelammonium) nimmt es erst Schwefel auf und löst sich dann zu Sulfostannaten, z. B. K_2SnS_3. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren, gelbes Stannisulfid (Zinndisulfid) SnS_2 aus.

Einige Oxydulsalze des Zinns verhalten sich dem Lichte gegenüber umgekehrt wie die meisten lichtempfindlichen Metallsalze; sie werden nicht reduziert, sondern oxydiert (Liesegang). Man kann daher z. B. auch auf mit Stannobromidlösung getränktem Papier durch Kopieren unter einem Diapositiv und Entwickeln mit Silbernitratlösung ein Silberbild erhalten, indem das unbelichtete Stannobromid Silber aus der Entwicklerlösung reduziert. Nach Liesegang[1]) wirken Ameisensäure, Milchsäure, insbesondere aber Natriumarsenit fördernd auf die Lichtempfindlichkeit des Stannobromids. Lichtempfindliches Zinnpapier läßt sich auch mit gewissen organischen Verbindungen (z. B. p-Amidophenol) entwickeln, welche Körper bei der Entwicklung des unter einem Negativ belichteten Zinnpapiers oxydiert werden und so ein Bild geben, das aus dem betreffenden, dabei entstandenen Farbstoffe besteht.

Stanniverbindungen.

Stannioxyd (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid) SnO_2, Mol.-Gew. 151, findet sich in der Natur als Mineral (Zinnstein). Es ist sehr schwer schmelzbar und verhält sich den Säuren gegenüber wie eine schwache Base. Die Verbindung H_3SnO_3 wird erhalten, wenn man Stannichlorid mit Ammoniak fällt oder wenn man Zinn mit Salpetersäure oxydiert.

Sie stellt in beiden Fällen ein weißes Pulver dar, nur ist dasselbe im ersteren Falle in Säuren leicht löslich, während es im letzteren unlöslich ist. Die Verbindung tritt also in zwei Modifikationen auf. Sie bildet in beiden Fällen mit Metallen Salze; man bezeichnet die lösliche Verbindung als Zinnsäure, die unlösliche als Metazinnsäure.

Das Natriumsalz der Zinnsäure, das Natriumstannat $Na_2SnO_3 + 4H_2O$, bildet farblose Kristalle und führt im Handel den Namen Präpariersalz. Es wird als Beize im Kattundruck verwendet.

Stannichlorid (Zinnchlorid, Zinntetrachlorid) $SnCl_4$, Mol.-Gew. 261, entsteht beim Erhitzen von Zinn im Chlorgasstrom und beim Auflösen von Zinn in Königswasser.

Es bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser ein kristallinisches Hydrat bildet und sich in viel Wasser klar löst. Zinntetrachlorid wird in der Färberei verwendet.

Es wirkt, dem Eisenoxalatentwickler zugesetzt, als Beschleuniger.

---

1) Phot. Arch. 1893, S. 243.

Nansand[1]) empfiehlt folgenden Oxalatentwickler mit Zinnchloridzusatz: Zinnchlorid 3 Teile, Oxalsäure 2 Teile, Kaliumoxalat 40 Teile, Eisenvitriol 5 Teile und Wasser 500 Teile. Oxalsäure und Zinnchlorid werden in Wasser gelöst, gekocht und dann das Kaliumoxalat und zuletzt der Eisenvitriol aufgelöst. Der Entwickler soll sehr energisch wirken.

Stannisulfid (Zinnsulfid, Zinndisulfid, zweifach Schwefelzinn) SnS_2, Mol.-Gew. 183, entsteht als gelbbrauner Niederschlag, wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt wird, während es auf trockenem Wege durch Sublimation eines Gemenges von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak in Form goldgelber kristallinischer Schuppen (Mussivgold) erhalten wird. Dasselbe hat ein spezifisches Gewicht 4,6 und fühlt sich fettig an. Man benutzt es an Stelle von Goldbronzepulver zum Bedrucken von Kartons für Photographien. Obwohl es sich als sehr widerstandsfähig gegen Säuren (Salzsäure, verdünnte Salpetersäure) zeigt, bewirkt es dennoch, wenn beim Aufbringen auf die Schrift Stäubchen an jenen Stellen der Kartons kleben bleiben, wo das Bild aufgezogen wird, das Entstehen von weißgelben Punkten in der Bildschicht.

An das Zinn schließen sich die seltenen Elemente dieser Gruppe, das Titan, Germanium, Zirkonium und Thorium an, welche hier eine kurze Besprechung finden sollen.

Titan, Symb. = Ti, Atomgewicht 48,1, ist ein seltenes Element, welches in bezug seiner chemischen Eigenschaften sich sehr an das Zinn anschließt. Titanisalze sind bei Gegenwart oxydabler organischer Substanzen lichtempfindlich; sie werden zu Titanosalzen reduziert (Benrath, a. a. O.).

Durch Auflösen von Titanoxyden in Schwefelsäure entstehen die betreffenden Sulfate, von denen dasjenige des Titanperoxyds TiO_4 abschwächend und reliefbildend auf Gelatinsilberbilder wirkt (Lumière und Seyewetz[2]).

Das in diese Gruppe gehörige Germanium, Symb. = Ge, Atomgewicht 72,5, ist noch viel seltener, indem es bisher nur in Argyrodite und in sehr kleiner Menge im Euxenit gefunden wurde.

Dagegen ist das Zirkonium, Symb. = Zr, Atomgewicht 90,6, häufiger, es bildet das Mittelglied zwischen Zinn und Silizium und tritt wie dieses letztere Element in verschiedenen allotropen Modifikationen auf. Das Zirkoniumoxyd ZrO_2 ist ein weißes, sehr schwer zum Sintern zu bringendes Pulver, welches selbst im Knallgasgebläse nicht schmilzt, aber ein intensiv weißes Licht ausstrahlt, weshalb es an Stelle des Kalkes zur Herstellung von Hydroxygengaslicht zu Projektionszwecken, in der Mikrophotographie usw. verwendet wird (siehe Seite 7). Titan- oder zirkonhaltiges Quarzglas soll durchlässiger für ultraviolette Strahlen sein als reines Quarzglas und wird deshalb für Quecksilberdampflampen (siehe Seite 163) an Stelle von Quarzglas verwendet.

Thorium Th = 232,4 ist ein seltenes Element, welches sich in mehreren Mineralien, z. B. im Thorit, Thorianit, Monazitsand

1) Phot. Chronik 1895, S. 275.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1900, S 428.

findet. Es bildet farblose Salze, von denen das Nitrat zur Herstellung der Glühstrümpfe für das Auersche Gasglühlicht sowie als Bestandteil von Magnesiumblitzpulver (siehe Magnesium) verwendet wird.

Die erwähnten Glühkörper bestehen aus einem strumpfartigen Baumwollengewebe, welches mit einer Lösung der Nitrate des Thoriums und Cers getränkt und nach dem Trocknen eingeäschert wurde. Das Verhältnis des Thoriums zum Cer in der Asche, welche den Glühkörper bildet, beträgt gewöhnlich 99,5 : 0,5. Reine Thorerde leuchtet nicht, wenn ein damit präparierter Glühkörper über die Flamme eines Bunsenbrenners gebracht wird, doch genügt ein kleiner Zusatz von Cer, um ein prachtvolles weißes Licht, wie es den Auerschen Glühkörpern eigen ist, hervorzurufen. Die Helligkeit eines solchen Brenners ist = 50 Kerzen, kann aber durch Anwendung von Benzingas, größeren Druck und genügende Luftzufuhr auf 600 Kerzen gesteigert werden (Marcus-Lampe[1]) für Projektionszwecke usw.). Das Licht ist sehr aktinisch und für photographische Zwecke geeignet.

Ueber radioaktive Thoriumabkömmlinge siehe Seite 236.

Antimongruppe.

Antimon, Wismut, Vanadium, Niob, Tantal.

Antimon.

Symb. = Sb. Atomgewicht 120,2.

Das Antimon kommt sowohl gediegen als an verschiedene Elemente gebunden in der Natur vor, das häufigste Erz ist der Antimonglanz oder das Grauspießglanzerz Sb_2S_3, aus dem es durch Erhitzen mit dem halben Gewicht Eisen als weißes, glänzendes, kristallinisches Metall erhalten wird, welches sehr spröde ist, bei 630 ° C schmilzt und bei Weißglut verdampft. Es hat das spezifische Gewicht 6,75. An der Luft erhitzt verbrennt es zu Antimontrioxyd Sb_2O_3, Salpetersäure oxydiert es zu Antimonsäure, Salz- oder Schwefelsäure löst es nicht, von Königswasser wird es dagegen leicht gelöst.

Das Antimon findet Verwendung zur Herstellung einer Anzahl von Pigmentfarben, ferner zur Bereitung verschiedener Legierungen, unter denen das Letternmetall die wichtigste ist. Dasselbe besteht aus Blei mit wechselndem Antimon- (15—25 %) und Zinngehalt (0—22 %). Das Stereotypmetall besteht gewöhnlich aus 100 Teilen Blei, 15 Teilen Antimon und 3 Teilen Zinn.

Sehr feinverteiltes Antimon dient als Anstrichfarbe (Eisenbronze).

1) Phot. Korresp. 1896, S. 214.

Käufliches Antimon enthält fast immer Blei, Eisen, häufig auch Arsen, Kupfer und Schwefel. Verhältnismäßig reines Metall zeigt, wenn es in Kegelformen gegossen wird, an der Grundfläche infolge eintretender Kristallisation einen breitstrahligen Stern (Regulus antimoni stellatus). Arsenhaltiges Antimonmetall gibt auf der Kohle vor dem Lötrohr einen Knoblauchgeruch.

Die Oxyde des Antimons entsprechen jenen des Arsens, und es existiert außer den beiden Oxyden Sb_2O_3 und Sb_2O_5 noch ein drittes, Sb_2O_4.

Antimontrioxyd (Antimonoxyd, Antimonigsäureanhydrid) Sb_2O_3, Mol.-Gew. 288,4, bildet sich, wenn Antimonmetall an der Luft verbrennt oder wenn das Trichlorid mit Natriumkarbonat versetzt wird:

$$2\,SbCl_3 + 3\,Na_2CO_3 = Sb_2O_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2.$$

Weißes Pulver, in Salzsäure leicht zu Trichlorid löslich, in Weinsteinlösung löst es sich zu Kaliumstibiotartrat (Brechweinstein). Die Salze, welche das Antimontrioxyd bildet, leiten sich von den Hydraten $Sb(OH)_3$ und $SbO \cdot OH$ ab. Dem ersteren entspricht z. B. das Antimonsulfat $Sb_2(SO_4)_3$, dem letzteren das Antimonylsulfat $(SbO)_2SO_4$. (Man bezeichnet die Gruppe SbO als Antimonyl.)

Antimonpentoxyd (Antimonsäureanhydrid) Sb_2O_5, Mol.-Gew. 320,4, bildet ein hellgelbes Pulver, welches beim Glühen in das Oxyd Sb_2O_4 übergeht. Es bildet Salze, aus denen Salpetersäure die Antimonsäure $HSbO_3$ abscheidet. Aus dem Pentachlorid $SbCl_5$ scheidet sich bei Zusatz von heißem Wasser ein weißer Niederschlag, die Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$, ab, deren Natronsalz in Wasser schwer löslich ist.

Antimontrichlorid $SbCl_3$, Mol.-Gew. 226,7, wird durch Einwirkung von Chlorgas auf Antimonmetall als weiche, butterartige Masse (Antimonbutter) erhalten. Es schmilzt bei 72 ° C und siedet bei 180 ° C. Gießt man die Lösung des Antimontrichlorids in Wasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher sich in ein Pulver von nadelförmigen Kristallen, das Algarotpulver $2\,SbOCl \cdot Sb_2O_3$, verwandelt. Das Antimonoxychlorid SbOCl erhält man durch Erhitzen von Antimontrichlorid mit Weingeist auf 160 ° C. Eine Lösung von 15 Teilen Antimonchlorid, 45 Teilen Weinsäure, 15 Teilen Essigsäure in 100 Teilen Wasser kann nach den von E. Klimsch[1]) angestellten Versuchen zur Herstellung von Hochätzungen auf Aluminiumplatten verwendet werden.

Das Antimonpentachlorid $SbCl_5$, Mol.-Gew. 297,7, ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen in das Trichlorid und in Chlor zerfällt.

Antimontrisulfid Sb_2S_3, Mol.-Gew. 336,4, findet sich in der Natur als Grauspießglanz; künstlich wird es durch Fällen einer salzsauren Antimonlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes orangefarbenes Pulver erhalten.

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1898, S. 466.

Antimonpentasulfid Sb_2S_5, Mol.-Gew. 400,4, ist ein schön orangefarbenes Pulver und führt in der Pharmacopoea den Namen Goldschwefel. Es wird dargestellt, wenn man Natriumsulfantimoniat (Schlippesches Salz) mit Salzsäure zersetzt:

$$2\,Na_3SbS_4 + 6\,HCl = Sb_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S.$$

Natriumsulfantimonat (Schlippesches Salz) $Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$, Mol.-Gew. 479,2, wird erhalten durch Erhitzen von 8 Teilen trockenem Glaubersalz, 4 Teilen Antimontrisulfid und 2 Teilen Kohle; zur Schmelze wird 1 Teil Schwefel gesetzt; nach dem abermaligen Schmelzen und Erkaltenlassen wird die Masse mit Wasser ausgekocht und die filtrierte Flüssigkeit zur Kristallisation eingedampft.

Das Natriumsulfantimonat bildet große gelbe Kristalle, welche sich an der Luft mit einer braunen Schicht von Natriumpentasulfid bedecken. Es ist leicht in Wasser löslich (1 : 3), die Lösung reagiert alkalisch.

Es dient zum Verstärken von Negativen und zum Tonen von Brom- oder Chlorbromsilberentwicklungsbildern. Das Silberbild wird durch Behandeln des Negativs mit einer Jod-Jodkaliumlösung in Jodsilber oder durch Behandeln mit Kaliumbichromatlösung (3 Teile Bichromat in 500 Teilen Wasser) und Salzsäure (10 Teile) in Chlorsilber übergeführt und hierauf in eine Auflösung von 10 Teilen Schlippesches Salz in 100—200 Teilen Wasser und 5 Teilen Ammoniak getaucht, in welcher es eine rotbraune Farbe annimmt (zuerst von Carey Lea angegebene Verstärkung[1]). Die Verstärkung beruht auf der Bildung von Schwefelsilber neben jener von Antimonsulfid und ist sehr ausgiebig. Zum Zwecke der Tonung eignet sich ein mit etwas Schlippeschem Salz versetzter Brenzkatechinentwickler, mit dem das zu tonende Silberbild nach dem Bleichen (siehe oben) behandelt wird, am besten (Valenta[2]).

Mit Wasserstoff bildet das Antimon eine dem Arsenwasserstoffe analoge Verbindung: SbH_3, Mol.-Gew. 122,2, welcher Antimonwasserstoff durch Zersetzen einer Legierung von Zink und Antimon mit Salzsäure erhalten werden kann. Farbloses Gas, welches mit bläulicher Flamme verbrennt und Sb_2O_3 dabei abscheidet. Beim Durchleiten durch ein glühendes Glasrohr gibt es, ähnlich wie Arsen, einen Metallspiegel. Es ist giftig wie alle löslichen Verbindungen des Antimons. Unter dem Einflusse des Lichtes reagiert es auf Schwefel unter Bildung von Schwefelantimon (Spiller[3]).

Antimonfarben[4]).

Mit Hilfe von Antimonsalzen werden eine Reihe von Pigmentfarben hergestellt, welche zum Teil als Druckfarben Verwendung finden[5]). Es sind dies folgende Farbstoffe:

---

1) Phot. Arch. 1865, S. 113.
2) Phot. Korr. 1912, Bd. 49, S 279.
3) Fortschr. d. Phys. 1876, S. 621.
4) Siehe Dr. St. Mierzinsky, Die Erd-, Mineral- und Lackfarben, S. 78 u. f., Weimar 1881.
5) Siehe E. Valenta, Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe Bd. III, „Die bunten Druckfarben".

Antimongelb wird durch Schmelzen von Wismut, Schwefelantimon und Kalisalpeter und hierauf des ausgelaugten Rückstandes von antimonsaurem Wismut mit Salmiak und Bleiglätte dargestellt. Das Antimongelb ist ein schön gelbes, schweres Pulver, welches sich mit Firnissen leicht verreiben läßt.

Antimonorange wird aus Bariumsulfantimonit dargestellt; dieses letztere wird in Wasser gelöst, durch Kochen mit Schwefel in eine dem Schlippeschen Salz analog zusammengesetzte Verbindung übergeführt und die so erhaltene Lösung mit Schwefelsäure zersetzt, wobei man ein Gemenge von Antimonpentasulfid und Permanentweiß erhält, dem etwas freier Schwefel beigemengt ist, was die Verwendung als Farbe nicht stört.

Antimonzinnober ist rotes Antimonoxysulfuret, welches im großen durch Einwirkung von Kalziumthiosulfat auf Antimonchlorid in der Wärme hergestellt wird (Kopp). Das Antimonzinnober stellt ein feines, rotes, in Wasser und Alkohol sowie in Oelen unlösliches Pulver dar, welches von verdünnten Säuren nicht angegriffen, wohl aber von kaustischen Alkalien verändert wird. Er gibt, mit Firnissen gerieben, ein sehr lebhaftes und reines Rot. Die damit hergestellten Farben trocknen sehr gut.

Antimonweiß. Zur Herstellung dieses Pigmentfarbstoffes wird Grauspießglanzerz mit einer konzentrierten Eisenchloridlösung und Salzsäure bei Kochhitze behandelt. Man verdünnt die Lösung mit viel Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und führt denselben (Algarotpulver) durch Behandeln mit Soda in Antimonoxyd (Antimonweiß) über.

Das Antimonweiß wurde als Surrogat des Bleiweißes empfohlen; es deckt sehr gut, ist an der Luft sehr beständig und wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert.

Wismut.

Symb. = Bi. Atomgewicht 208.

Findet sich gediegen und mit Schwefel verbunden als Wismutglanz, aus welcher Verbindung es analog dem Antimon gewonnen wird.

Glänzend weißes, rötlich schimmerndes Metall vom spezifischen Gewicht 9,74, kristallisiert in großen Rhomboedern, schmilzt bei 286° C und verdampft bei Weißglut. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es zu Wismuttrioxyd Bi_2O_3, im Chlorgas entzündet sich das gepulverte Metall und verbrennt zu Trichlorid $BiCl_3$, in Salpetersäure löst es sich zu Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$, Mol.-Gew. 394. Mit kochender Schwefelsäure gibt es Wismutsulfat $Bi_2(SO_4)_3$, Mol.-Gew. 704. Die meisten dieser Salze geben, wenn man die saure Lösung derselben mit Wasser verdünnt, unlösliche basische Salze, wie z. B. $BiOH(NO_3)_2$, $Bi(OH)_2No_3$, $Bi_2(OH)_4SO_4$ usw.

Das Trichlorid (Wismutchlorid) $BiCl_3$, Mol.-Gew. 314,5, entsteht beim Erhitzen von Wismut in trockenem Chlorglas; es ist eine weiße Masse, welche in schönen Kristallen sublimiert. Mit Wasser zerfällt es in Oxychlorid BiOCl und Salzsäure, deshalb wird aus der stark sauren Lösung durch Zusatz von viel Wasser fast alles Wismut gefällt.

Das Sulfid Wismuttrisulfid Bi_2S_3 wird aus Wismutsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als brauner Niederschlag gefällt und ist in Schwefelammonium unlöslich.

Man benutzt das Wismut zur Herstellung von leicht schmelzbaren Legierungen, wie z. B. Pb(8), Bi(15), Sn(4) und Cd (3 Teile),

Schmelzpunkt 60° C. Eine solche Legierung, bestehend aus 3 Teilen Blei, 2 Teilen Zinn und 5 Teilen Wismut, Schmelzpunkt 91,6, dient zum Abklatschen von Holzschnitten. Das Wismut bewirkt die Ausdehnung beim Erstarren und damit die Schärfe des Abklatsches; auch zur Stereotypie dienen ähnliche Legierungen.

Ein basisches Wismutnitrat dient unter dem Namen Wismutweiß (Blanc d'Espagne) als Farbe. Es teilt mit dem Bleiweiß dessen Empfindlichkeit gegen Schwefel und wird selten mehr benutzt.

Die Wismutsalze sind lichtempfindlich, was bereits Senebier (1782) bekannt war. Papier, welches mit Wismutchlorid getränkt wird, bräunt sich fast ebenso schnell im Licht wie Silberchlorid, indem das Chlorür Bi_2Cl_4 entsteht, aber die Intensität der Färbung bleibt ganz erheblich gegen jene des letzteren zurück. Die Empfindlichkeit kann durch Zusätze von Oxalsäure, Natriumoxalat, Natriumphosphat, Zucker, Leim usw. gesteigert werden; Alkalikarbonate verhindern die Färbung im Lichte, Glyzerin desgleichen. Beim Liegen im Dunkeln verschwindet die Färbung des belichteten Wismutchlorids wieder, indem das entstandene Chlorür oxydiert wird (Liesegang[1]). Wismutnitrat erteilt Kopien auf Albuminpapier einen kastanienbraunen Ton (Balsamo).

Vanadium (Vanadin).

Symb. = V. Atomgewicht 51.

Das Vanadium ist ein selteneres Element. Es stellt in reinem Zustande ein graues, kristallisches Pulver dar, welches sich bei näherer Betrachtung unter der Lupe als aus silberweißen Körnern bestehend erweist. Das spezifische Gewicht des Vanadiums ist 5,5; sein Schmelzpunkt liegt bei 1720° C. Es oxydiert an der Luft langsam, rasch beim Erhitzen. Vanadium bildet mit Sauerstoff fünf Oxyde V_2O, V_2O_2, V_2O_3, V_2O_4 und V_2O_5, von denen das Pentoxyd V_2O_5, Mol.-Gew. 182, basischen Oxyden gegenüber die Rolle einer Säure spielt, indem es mit denselben eine Reihe gefärbter oder ungefärbter Salze bildet. Diese Salze entsprechen bezüglich ihrer Zusammensetzung jenen der Phosphorsäuren (siehe S. 49).

Das im Handel erhältliche Ammoniummetavanadat NH_4VO_3 stellt ein weißes Pulver dar, welches sich in Wasser löst, in Salmiaklösung jedoch fast unlöslich ist und beim Glühen reines Pentoxyd hinterläßt.

Die übrigen Oxyde V_2O, V_2O_2, V_2O_3 und V_2O_4 scheinen sämtlich Basen zu sein, welche mit Säuren Salze zu bilden vermögen. Von diesen letzteren wirken die der niedersten Oxydationsstufen als kräftige Reduktionsmittel. Die Salze des Vanadiumoxyduls V_2O_2 haben sich bis jetzt nicht isolieren lassen und sind nur in Lösungen bekannt.

Eine solche Lösung erhält man, wenn man eine mit 50 Teilen Wasser verdünnte Lösung von Vanadiumsäure in heißer, konzen-

1) Phot. Arch. 1893, S. 177.

trierter Schwefelsäure mit Zink reduziert. Die anfangs rote Lösung nimmt dabei erst eine blaue, dann eine grüne und endlich eine violette Färbung an. In der letzterwähnten Form enthält sie Vanadiumoxydulsalz und stellt eine kräftige Entwicklungsflüssigkeit dar (Lumière), welche zur Hervorrufung des latenten Bildes benutzt werden kann. Die Vanadiumsalze wirken in Chlorsilberauskopieremulsionen ähnlich wie Chromate, sie machen die damit hergestellten Kopierpapiere hart kopierend[1]) (Hakopapier).

Vandiumchlorid wird beim Donisthorpeverfahren[2]), einem der Pinatypie (siehe Seite 223) ähnlichen Prozeß, der auf der Eigenschaft der Vanadiumsalze, die Gelatine an den silberhaltigen Stellen der Bilder zu gerben, beruht, verwendet. Zur Durchführung des Verfahrens wird ein Silbernegativ in der sogenannten Härtelösung (Vanadiumchlorid, Eisenchlorid, Ferrioxalat, Ferrizyankalium, Oxalsäure, Wasser und Glyzerin) gebadet (5 Min.), kurz abgespült und mit einem Wattebausch abgewischt, dann in ein geeignetes Farbstoffbad gebracht (10—30 Min.), in dem es genügend Farbstoff aufnimmt, um denselben später nach erfolgter Abspülung an ein Blatt aufgequetschten Gelatinepapiers abgeben zu können.

Die Vanadiumsalze sind lichtempfindlich. Gibbons[3]) fand, daß Papier, mit Natriumvanadat bestrichen, im Lichte schieferfarben, Leim zugleich unlöslich wird.

Nach Liesegang[4]) ist eine wässerige Lösung von Ammoniumvanadat mit Ameisensäure stark lichtempfindlich und färbt sich im Lichte blau. Lumière[5]) untersuchte das Chlorür, Phosphat und Tartrat auf Lichtempfindlichkeit. Insbesonders geeignet zur Herstellung von Kopien erwies sich das Kaliumvanadiumtartrat, wie man es durch Behandeln von Vanadinpentoxyd mit Kaliumditartratlösung erhält. Die damit präparierten Papiere halten sich gut, doch ist der Preis des Vanadiumpräparates ein so hoher, daß diese Art Verwendung praktisch von vornherein ausgeschlossen erscheint.

Das Natriumvanadat wird in der Photographie bei Herstellung von Lichtpausen in Anilinschwarz (siehe Seite 212) verwendet (H. Endemann[6])).

Tantal, Symb.=Ta, Atomgewicht 181,5, und Niob, Symb.=Nb, Atomgewicht 93,5, sind beide seltene, in diese Gruppe gehörige Elemente, welche in der Natur fast immer zusammen vorkommen und in ihrem Verhalten große Aehnlichkeit aufweisen.

Tantal ist ein weißes Metall, spezifisches Gewicht 16,5; besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt (2852° C) und ist sehr dehnbar; es wird zur Herstellung von Fäden für Glühlampen (Tantallampe), welche ein sehr helles, weißes, aktinisches Licht geben, verwendet. Tantal rostet nicht und wird von Säuren nicht angegriffen. Tantal-

1) D. R. P. der Chemischen Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering, Nr. 202373 (1908).
2) Phot. Rundsch. 1908, S. 119 u. 245.
3) Phot. Arch. 1893, S. 210.
4) Eder, Photochemie 1906, S. 183.
5) Eders Jahrb. f. Phot. f. 189-, S. 66.
6) Eders Handb. d. Phot., IV. Bd (1917), S. 351.

pulver verbrennt, erhitzt, zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5. Dieses verhält sich basischen Oxyden gegenüber als Säure; beim Behandeln mit Kalilauge erhält man Kaliumtantalat K_3TaO_4, welches durch Salzsäure unter Abscheidung von Tantalsäure H_3TaO_4 zerlegt wird.

Metalle der Goldgruppe.

Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium, Osmium.

Gold (Aurum).

Symb. = Au. Atomgewicht 197,2.

Das Gold findet sich meist gediegen, selten verbunden mit anderen Elementen in einigen Mineralien. Gediegen kommt es entweder eingesprengt im Quarz und in anderen Gesteinsarten vor, oder man findet es im Gerölle und Sande von Flüssen sowie in ehemaligen Flußbetten (Goldseifen). Es wird aus den entsprechend zerkleinerten, goldführenden Gesteinen mittels Quecksilbers extrahiert (Amalgamationsprozeß) oder auf nassem Wege in Lösung gebracht. Aus dem goldhaltigen Flußsande gewinnt man es, da es gegenüber den Sandkörnern ein hohes spezifisches Gewicht besitzt, durch Schlämmen (Waschgold).

Das Gold hat eine gelbe Farbe, starken Glanz und ist in reinem Zustande sehr weich und dehnbar; aus 0,06 g Gold kann man ein Blatt von 3,88 qdm schlagen. Derartige dünne Goldblättchen (Blattgold) lassen grünes Licht durch (Unterschied von unechtem Blattgold).

Das spezifische Gewicht des Goldes ist 19,265 bei 13^0 C, es schmilzt bei 1070^0 C, behält an der Luft stets seinen Glanz und wird von einfachen Säuren und Alkalien nicht angegriffen. Chlorhaltige Flüssigkeiten greifen Gold an; Königswasser wird deshalb zum Auflösen von Gold verwendet. Desgleichen greift Brom Gold an. Aus seinen Lösungen durch Reduktionsmittel (Eisenvitriollösung) niedergeschlagen, zeigt es keinen Glanz, sondern stellt ein zartes, braunes Pulver dar.

Läßt man einen starken elektrischen Strom zwischen zwei Goldstäbchen unter Wasser übergehen, so werden diese zerstäubt und man erhält Lösungen von kolloidem Golde (Bredig[1])). Nach Zsigmondi[2]) erhält man tiefrote, wässerige Goldlösungen durch Aufkochen von 15 ccm Chlorwasserstoff-Chlorgoldlösung 1 : 100, welche durch Zusatz von etwas Kaliumkarbonat alkalisch gemacht wurde, und partienweises Versetzen der Lösung mit Formaldehydlösung (4 ccm Formalin). Diese Lösung gibt ein Lichtfilter für Dunkelkammerbeleuchtung.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 19, S. 337.
2) Brit. Journ. Phot. 1899, S. 340.

Durch Zerreiben der Abfälle von der Blattgoldfabrikation wird ein glänzendes Metallpulver, die sogenannte „echte Goldbronze“ erhalten, welche zum Vergolden der Ränder von Kartons für Photographien dient und auch zur Herstellung des Golddruckes derselben benutzt wird.

Reines Gold ist zu weich, um für sich zur Herstellung von Münzen, Geräten u. dgl. verwendet zu werden; es vereinigt sich aber leicht mit verschiedenen Metallen zu Legierungen, von denen jene mit Kupfer (rote Karatierung), mit Silber (weiße Karatierung) und mit beiden Metallen (gemischte Karatierung) praktische Verwendung findet. — Die Goldlegierungen sind härter als das reine Gold, die Farbe der Kupferlegierungen ist eine orangegelbe bis rote, jene der Silberlegierungen gelb bis gelblichweiß.

Das Gold gibt zwei Reihen von Verbindungen, von denen die Auriverbindungen die beständigeren sind.

Auroverbindungen.

Aurooxyd (Goldoxydul) Au_2O, Mol.-Gew. 400,4. Wird durch Zersetzung des korrespondierenden Chlorürs, AuCl, mit kalter Kalilauge erhalten. Ein Teil des Aurooxyds löst sich in der Kalilauge, die Lösung wird aber bald zersetzt, indem Gold ausgeschieden wird und Kaliumaurat ($KAuO_2$) entsteht, was auf die Anwesenheit einer goldreicheren Verbindung in der Lösung schließen läßt. (Goldtonbäder mit dissoziierenden, alkalisch reagierenden Salzen.)

Nach Krüß [1]) ist das reine Oxydul ein violettes Pulver, welches im frisch gefällten Zustande in Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung geht, aus welcher Lösung beim Kochen Aurohydroxyd (AuOH) als dunkelvioletter Niederschlag ausfällt, der frisch gefällt in Alkalien löslich ist.

Aurochlorid (Goldchlorür) AuCl, Mol.-Gew. 232,7. Wird aus dem Aurichlorid durch Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes unter Umrühren auf 185° C, bis die Chlorentwicklung aufhört und der Rückstand gelblichweiß geworden ist, dargestellt. Das Aurochlorid ist unlöslich in Wasser, mit dem es in Chlorid und Metall zerfällt, welcher Vorgang durch Wärme und Licht beschleunigt wird.

Die Doppelsalze des Aurochlorids, das Kaliumaurochlorid KCl·AuCl und das Natriumaurochlorid NaCl·AuCl, spielen bei den photographischen Tonungsprozessen eine Rolle, indem sie bei der Herstellung gewisser Goldbäder aus dem gebildeten Aurichlorid entstehen und den Tonungsprozeß günstig beeinflussen.

Aurobromid (Goldbromür) AuBr, Mol.-Gew. 277,1, graugelbes Pulver, in Wasser unlöslich.

Aurojodid (Goldjodür) AuJ, Mol.-Gew. 324,1, kann durch Umsetzung von Aurochlorid mit Kaliumjodid als gelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten werden.

---

1) Ann. Chem., Bd. 237, S. 287; siehe auch L. Vanino, Ber. d. D. chem. Ges., 38. Bd., S. 462 (1905).

Auronatriumthiosulfat (Sel d'or), $(Na_2S_2O_3)_3Au_2S_2O_3 + 4H_2O$, wurde von Fordos und Gélis in der Fizeauschen Goldlösung (Gemisch aus 500 Teilen Wasser, 1 Teil Goldchlorid und 500 Teilen Wasser, 3 Teilen Natriumthiosulfat), welche zum Tonen der Daguerrotypien diente, entdeckt.

Zur Darstellung des Salzes (wird 1 Teil Aurichlorid in 50 Teilen Wasser gelöst und diese Lösung portionenweise zu einer solchen von 3 Teilen Natriumthiosulfat in 50 Teilen Wasser gegossen. Die Lösung färbt sich nach jedem Goldzusatz rot, welche Farbe sich rasch wieder verliert. Zur farblosen Lösung wird absoluter Alkohol gefügt, wobei das Doppelsalz gemengt mit anderen Substanzen ausfällt, von denen es durch oftmaliges Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol getrennt wird. Es ist als rein zu betrachten, wenn es 37,5 % Gold enthält.

Das Auronatriumthiosulfat ist ein farbloses, süßschmeckendes, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliches Salz, dessen wässerige Lösung von verdünnten Säuren nicht zersetzt wird; Schwefelwasserstoff fällt Schwefelgold, aber weder Ferrosalze noch Oxalsäure reduzieren Gold daraus. Dagegen gelingt die Fällung leicht mit salzsaurem Hydroxylamin und Aetzkali (Lainer[1])). Aus dem analogen Bariumsalz läßt sich mittels Schwefelsäure die Säure $(H_2S_2O_3)_3Au_2S_2O_3$ abscheiden (Fordos und Gélis).

Das Auronatriumthiosulfat bildet den wirksamen Bestandteil der gebräuchlichen Tonfixierbäder.

Analog dem Auronatriumthiosulfat sind einige von Himly[2]) dargestellte Doppelsalze mit schwefliger Säure zusammengesetzt, von denen das Salz $(Na_2SO_3)_3 \cdot Au_2SO_3 + 3H_2O$ beim Eintropfen von Goldchloridlösung in eine erwärmte konzentrierte alkalische Lösung von Natriumsulfit entsteht.

Diese Salze eignen sich für Tonungszwecke nicht, wie vom Verfasser angestellte Versuche ergeben haben.

Aurosulfid (Goldmonosulfid, Goldsulfür) Au_2S, Mol.-Gew. 425,4, wird aus Zyangoldzyankaliumlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. In Schwefelnatrium löst sich der Niederschlag auf und aus dieser Lösung kristallisiert Natriumaurosulfid $Na_2SAu_2S + 8H_2O$ in schön gelben, in Alkohol und Wasser löslichen Kristallen, welche sich an der Luft zersetzen und braun werden, aus.

Auroaurioxyd (Goldoxyduloxyd) Au_4O_2, Mol.-Gew. 426,4. Feines Pulver von ockerbrauner Farbe, welches sehr hygroskopisch ist und sich mit Wasser sofort unter Bildung des Hydroxyds $Au_3O_2(OH)_2$ vereinigt, welches ein lockeres, schwarzes Pulver von kristallinischer Struktur darstellt. Kalilauge löst Auroaurioxyd nicht, Salpetersäure führt es in Gold und Trioxyd über. Bekannt ist nur ein Salz, das Auroaurisulfat $Au_2(SO_4)_2$.

1) Verarbeitung photographischer Rückstände 1895, S. 81.
2) Ann. Chem. Pharm., Bd. 56, S. 259, und Bd. 59, S. 95.

Auroaurisulfid (Golddisulfid, Goldsulfürsulfid) Au_2S_2, Mol.-Gew. 458,4. Entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte neutrale Lösung von Aurichlorid; schwarzer, in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen löslicher Niederschlag.

Auriverbindungen.

Aurioxyd (Goldtrioxyd, Goldoxyd, Goldsäureanhydrid) Au_2O_3, Mol.-Gew. 442,4. Durch Zusatz von Alkalien zu einer Aurichloridlösung wird Goldoxyd gefällt. Bei Anwendung von ätzenden Alkalien ist die Ausbeute eine geringe, da das Goldoxyd als Säure wirkt und Kaliumaurat (goldsaures Kali) $KAuO_2$ entsteht.

Krüß verwendet zur Herstellung des Aurihydroxydes Magnesia alba, welche er der siedenden Aurichloridlösung zusetzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird wiederholt mit verdünnter Salpetersäure 1 : 2 digeriert. Das reine Aurihydroxyd $Au(OH)_3$ ist ein ockerbraunes Pulver, welches sich starken Säuren gegenüber als Base, starken Basen gegenüber als Säure verhält und daher zwei Reihen von Salzen liefert: Aurisalze und Aurate.

Die Aurate leiten sich von der Goldsäure $HAuO_2$ ab, welche aus dem Aurihydroxyd durch Wasseraustritt entsteht: $Au(OH)_3 = H_2O + HAuO_2$. Diese Salze sind so beständig, daß sie sich mit metallischem Silber nicht mehr umsetzen. (Ursache der Unwirksamkeit stark alkalischer Tonbäder nach kurzer Zeit. — Inaktivwerden der Goldbäder. Davanne und Girard [1], P. Mercier [2].)

Das Kaliumaurat (goldsaures Kalium) $KAuO_2 + 3H_2O$, Mol.-Gew. 322,3, entsteht beim Auflösen des frisch gefällten Aurihydrats in Alkalien, ferner beim Erhitzen einer mit Alkalien versetzten Aurichloridlösung (Frémy) sowie beim längeren Stehen von kalten, alkalischen Goldchloridlösungen (alkalischen Goldtonbädern). Es ist fast farblos, löst sich leicht in Wasser und die Flüssigkeit zeigt eine alkalische Reaktion. Mit den Lösungen der alkalischen Erden und mit Metallsalzen gibt es meist unlösliche Aurate.

Wenn man zu einer schwach alkalischen Lösung von Kaliumaurat tropfenweise eine Kaliumsulfitlösung setzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun unter Abscheidung von schön gelben, nadelförmigen Kristallen von Kaliumaurisulfit. Dieses Salz ist sehr leicht unter Goldabscheidung zersetzbar. Die Zersetzung erfolgt beim Lösen in Wasser freiwillig.

Aurichlorid (Goldchlorid) $AuCl_3$, Mol.-Gew. 303,7. Zur Darstellung von Aurichlorid verwendet man gewöhnlich Münzen, Goldabfälle usw., welche in Königswasser am Wasserbad gelöst werden. Die saure Goldlösung wird eingedampft, der Rückstand

1) Phot. Arch. 1864, S. 217.
2) Virages et Fixages, Paris 1892.

in Wasser aufgenommen, wobei das eventuell vorhandene Silber als Chlorsilber zurückbleibt. Die filtrierte Lösung wird mit Eisenvitriol- oder besser Ferrochloridlösung gefällt, indem man sie in diese Lösungen gießt; das erhaltene Goldpulver wird mit verdünnter Salzsäure digeriert und mit Wasser gewaschen. Das so dargestellte Gold ist nicht absolut chemisch rein, aber für die Herstellung von Goldchlorid für photographische Zwecke vollkommen genügend gereinigt. Es wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mäßig erhitzt. Man erhält auf diese Art eine braune, zerfließliche Masse (braunes Goldchlorid), welche immer etwas freie Salzsäure enthält. Beim Erhitzen auf etwa 185 ^{0} C zersetzt es sich in Aurochlorid und freies Chlor (siehe oben).

Das braune Goldchlorid ist sehr hygroskopisch und wird deshalb gewöhnlich in Mengen von je 1 g in Glasröhrchen eingeschmolzen in den Handel gebracht. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und in einigen ätherischen Oelen mit gelber Farbe auf und ist das in der Photographie zu Tonungszwecken zumeist verwendete Goldsalz.

Nach Krüß ist chemisch reines Aurichlorid nicht lichtempfindlich, wohl aber wird es in Berührung mit organischen Substanzen sofort lichtempfindlich, weshalb sich wässerige Aurichloridlösungen nur langsam, alkoholische und ätherische dagegen schnell zersetzen.

Außer dem „braunen Goldchlorid“ kommt noch ein gelbes Salz in nadelförmigen Kristallen in den Handel. Es ist dies das Chlorwasserstoff-Goldchlorid HCl, $AuCl_3 + 4H_2O$, Mol.-Gew. 412,2, welches durch wiederholtes Eindampfen einer Goldlösung in Königswasser mit Salzsäure und Kristallisierenlassen über Schwefelsäure und Kalk erhalten wird. Die Lösung dieses Salzes reagiert stark sauer und wird daher seltener verwendet.

Goldchloridlösungen geben mit ätzenden Alkalien und alkalischen Erden allmählich gelbe bis gelbbraune Niederschläge (bei Ueberschuß von Alkali geht ein großer Teil des Goldes als Aurat in Lösung), welche Verbindungen von Aurioxyd mit diesen Basen darstellen. Ammoniak schlägt Knallgold, welche Verbindung besonders im trockenen Zustand sehr leicht und heftig explodiert, nieder[1]), auch Ammoniumkarbonat wirkt so, während die Alkalikarbonate ähnlich den ätzenden Alkalien wirken. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Aurisulfid, welches sich in Schwefelammonium besonders leicht nach Zusatz von Kalilauge löst. Zinnchloridhaltiges Zinnchlorür bringt einen purpurfarbigen Niederschlag (Goldpurpur, Purpur des Kassius) hervor. Ferrosalze scheiden aus Goldlösungen metallisches Gold ab, die Flüssigkeit erscheint in durchfallendem Licht schwarzbraun bis violett, je nach dem Goldgehalt. Desgleichen wirkt Oxalsäure reduzierend auf Goldlösungen (grünlichschwarzer Niederschlag). Zyankalium erzeugt einen gelben

1) M. Bauer verwendet Knallgold als Goldsalz bei Herstellung von „selbsttonenden“ Kollodiumauskopierpapieren. Engl. Patent vom 22. 12. 02, Nr. 28284; Phot. Ind. 1903, S. 428.

Niederschlag von Aurizyanid, welcher im Ueberschuß des Fällungsmittels unter Bildung eines Doppelsalzes löslich ist (siehe Zyan).

Merkuronitrat fällt Aurooxyd und Merkurochlorid, Silbernitrat gibt Aurioxyd und Silberchlorid. Viele Metalle, wie Quecksilber, Silber, Palladium, reduzieren aus Goldchloridlösungen das Metall (Tonungsprozesse, siehe unten), Phosphor, phosphorige Säure, Stickoxyd, Nitrite, Antimonchlorür, arsenige Säure reduzieren ebenfalls —, ferner wirken Gerbsäure, Weinsäure, Gallussäure in diesem Sinne.

Nach Homolka[1]) läßt sich das latente Bild auf Brom- und Chlorsilbergelatineschichten, namentlich auf Aristopapier, mit einer mit Phosphorsäure angesäuerten Goldchloridlösung entwickeln.

Organische Substanzen, wie Papier, Leinwand, Seide, Wolle, die Haut usw. werden im Licht, wenn sie mit Goldchloridlösung in Berührung kommen, rot bis violett gefärbt.

Das Chlorwasserstoffgoldchlorid verhält sich wie eine Säure und bildet wohlcharakterisierte Salze, denen die allgemeine Formel $\overset{I}{M}AuCl_4$ zukommt. Man erhält dieselben durch Eindampfen vermischter Lösungen ihrer Bestandteile.

Kaliumaurichlorid (Goldchloridkalium) $KAuCl_4$, Mol.-Gew. 378,3, wird nach Lainer[2]) in der Weise hergestellt, daß man 100 g Gold in Königswasser löst, wiederholt mit Salzsäure abdampft, um die Salpetersäure zu entfernen, und dann die konzentrierte Lösung mit 38 g Kaliumchlorid versetzt, welches vorher in möglichst wenig Wasser gelöst wurde. Aus der konzentrierten Lösung kristallisiert über Kalk und Schwefelsäure unter einer Glasglocke das Salz in gelben nadelförmigen Kristallen, welche von der Mutterlauge getrennt, umkristallisiert und bei 100—110 ° C getrocknet werden, um jede Spur anhängender Salzsäure zu vertreiben. Das so hergestellte Salz ist wasserfrei und enthält 52,03 % Gold.

Das wasserfreie Kaliumaurichlorid ist luftbeständig, leicht löslich und eignet sich sehr gut zur Herstellung von Goldtonbädern, ist aber im Handel schwer erhältlich. Das Handelsprodukt entspricht der Formel $KAuCl_4 + 2H_2O$ und bildet prismatische, an der Luft verwitternde gelbe Kristalle, welche bei 100 ° C ihr Kristallwasser verlieren.

Das Kaliumaurichlorid schmilzt beim Erhitzen und gibt Chlor ab. Die Schmelze erstarrt zu einer gelben Masse, welche der Hauptmenge nach aus Kaliumaurochlorid $KAuCl_2$ besteht und, mit Wasser behandelt, unter Abscheidung von Gold zerfällt.

Natriumaurichlorid (Natriumgoldchlorid, Goldsalz) $NaAuCl_4 + 2H_2O$, Mol.-Gew. 398,2, wird dargestellt, indem man 8 Teile Gold in Königswasser löst, nach dem Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme (zur Trockene) 2 Teile Kochsalz zufügt, in der nötigen Menge Wasser löst und zur Kristallisation eindampft.

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1903, S. 104.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 118; Phot. Korresp. 1890.

Gelbrote, lange prismatische Kristalle, welche luftbeständig sind und sich in Wasser, Aether und Alkohol leicht lösen. Das in den Apotheken erhältliche „Auro Natrium chloratum" der Pharm. germ. (ed. alt.) stellt ein zitronengelbes trockenes Pulver dar; es enthält 30 % Gold, während das reine Natriumgoldchlorid 49,43 % Gold führt. Ein ähnliches goldarmes Präparat wird in der Glas- und Porzellanmalerei als „Gozzys Goldsalz" verwendet.

Das Natriumgoldchlorid wird selten in der Photographie verwendet, was seinen Grund in dem Umstand haben mag, daß die käuflichen Präparate einen sehr verschiedenen Goldgehalt besitzen und häufig größere Mengen Natriumchlorfd enthalten.

Ammoniumaurichlorid (Ammoniumgoldchlorid, Chlorgoldammonium) $NH_4AuCl_4 + 2H_2O$, kristallisiert in großen hellgelben Kristallen, welche zwar luftbeständig sind, aber bei geringer Temperaturerhöhung Wasser verlieren. Dieses Salz wird photographisch nicht verwendet.

Von weiteren Doppelsalzen wären zu erwähnen: Das Kalziumgoldchlorid $Ca(AuCl_4)_2 + 6H_2O$, das luftbeständige Strontiumgoldchlorid $Sr(AuCl_4)_2$ und das Magnesiumsalz $Mg(AuCl_4)_2 + 8H_2O$; sie wurden zur Herstellung von Goldbädern empfohlen, fanden aber keine Verwendung in der Praxis, so daß dieselbe sich heute auf das Goldchlorid und das Kalium- und Natriumdoppelsalz beschränkt.

O. Raethel verwendet Bariumgoldchlorid als Zusatz zur Emulsion für selbsttonende Zelloidinpapiere. D. R. P. Nr. 110089.

Die folgende Tabelle gibt die äquivalenten Mengen einiger zur Herstellung von Goldtonbädern benutzten Goldsalze an [1]).

Tabelle zur Bestimmung der äquivalenten Mengen der wichtigeren Goldverbindungen.

Reines Gold	Chlorgold, wasserfrei	Chlorgold, kristallisiert	Chlorgold-kalium	Chlorgold-natrium	Chlorgold-kalzium	Fizeaus Salz
1	1,540	1,814	2,148	2,020	2,096	2,670
0,649	1	1,878	1,394	1,310	1,360	1,700
0,554	0,849	1	1,183	1,113	1,155	1,471
0,465	0,717	0,844	1	0,941	0,976	1,219
0,494	0,762	0,898	1,062	1	1,037	1,321
0,477	0,735	0,869	1,024	1,963	1	1,273
0,374	0,575	0,679	0,804	1,757	0,781	1

Auribromid (Goldbromid) $AuBr_3$, Mol.-Gew. 437, wird gebildet, wenn Gold in feinverteiltem Zustand mit Brom in Berührung kommt. Es stellt eine kristallinische dunkelrote Masse dar, welche nicht hygroskopisch ist und sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. In wässeriger Lösung ist es unbeständiger als das Chlorid und wird durch SO_2 unter Entfärbung zu Bromür und dann zu metallischem Gold reduziert.

1) Eder, Rezepte und Tabellen 1917, IX. Aufl., S. 241. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).

Er existiert analog dem Chlorwasserstoffgoldchlorid auch ein Bromwasserstoffgoldbromid $HAuBr_4 + 5H_2O$, welche Verbindung luft- und lichtbeständig ist. Von dieser Verbindung lassen sich wohlcharakterisierte Salze ableiten, von welchen das Kaliumgoldbromid $KAuBr_4 + 2H_2O$ (Bonsdorff) das bekannteste ist.

Aurijodid (Goldjodid) AuJ_3, Mol.-Gew. 577,9, ist eine äußerst unbeständige Verbindung, indem es rasch in Jod und Aurojodid zerfällt. Etwas beständiger ist das Kaliumdoppelsalz $KAuJ_4$, welches aus einer Lösung von 4 Mol Kaliumjodid und 1 Mol Aurichlorid auskristallisiert.

Goldtonbäder.

Wenn man eine Lösung von Goldchlorid mit feinverteiltem metallischen Silber oder Silbersubsalzen in Berührung bringt, so tritt eine Umsetzung nach der Gleichung:

$$AuCl_3 + 3Ag = Au + 3AgCl$$

bzw.

$$AuCl_3 + 3Ag_2Cl = Au + 6AgCl$$

ein. Man benutzt dieses Verhalten des Aurichlorids und seiner löslichen Doppelsalze, um den Silberbildern auf photographischen Kopierpapieren, welche beim Fixieren eine gelbrötliche Farbe annehmen würden[1]), eine schönere Färbung, welche sich beim Fixieren nicht mehr verändert, und eine größere Haltbarkeit zu erteilen (Tonen oder Schönen der Kopien).

Die Goldtonbäder, welche zu diesem Zweck benutzt werden, enthalten neben Goldsalzen noch andere Chemikalien, welche den Verlauf der Tonung beeinflussen. Man kann die Tonbäder nach diesen Zusätzen in zwei Gruppen einteilen: 1. in Tonbäder, welche keine fixierende Wirkung besitzen und 2. in solche, bei deren Gebrauch ein teilweises oder vollkommenes Fixieren erfolgt. Die ersteren werden in saure neutrale und alkalische Tonbäder eingeteilt, zur zweiten Klasse gehören die Rhodangoldtonbäder und die Tonfixierbäder.

I. Tonbäder, welche nur eine tonende Wirkung haben.

a) Saure Goldtonbäder. Saure Goldtonbäder, welche Aurichlorid enthalten, greifen das Silberbild mehr oder weniger an. Enthalten solche Bäder größere Mengen freier Salzsäure, so erfolgt die Abschwächung rasch und ungleichmäßig, indem die freie Salzsäure einen Teil des Silbersubchlorids in Chlorsilber überführt. Organische Säuren wirken günstiger als Salzsäure. Die sauren Goldtonbäder sind die haltbarsten. Die meisten derartigen Bäder werden aber wegen der genannten Eigenschaften und der unbeliebten rotstichigen Töne selten verwendet. Ein saures Tonbad von sehr guten Eigenschaften ist das Thiokarbamid-Goldtonbad

1) Der Umschlag in der Farbe, welchen Kopien auf Silberauskopier-Emulsionspapier erleiden, wenn man sie ins Fixierbad legt oder in eine Kochsalzlösung bringt, erklärt Formstecher vom Standpunkt der Kolloidchemie durch Koagulation des kolloiden Silbers der betreffenden Schicht. Atelier d. Phot. 1916, S. 93.

(Helain). Es enthält als Säure Zitronen- oder Weinsäure und als tonendes Agens die Doppelverbindung von $AuCl_4$ und Thiokarbamid. Ein solches Tonbad erhält man z. B. durch Auflösen von 20 g Kochsalz, 0,5 g Zitronensäure in 1000 ccm Wasser, Zufügen von 20 ccm Thiokarbamidlösung (1 : 50) und 25 ccm Chlorgoldlösung (1 : 100).

b) Neutrale Goldtonbäder sind im strengsten Sinne des Wortes eigentlich nur völlig neutrale Lösungen von Aurichlorid bzw. dessen Doppelsalzen. Diese Lösungen werden aber in der Praxis für sich fast nie verwendet, sondern man setzt, da man gewöhnlich braunes Goldchlorid, welches stets etwas sauer reagiert, zur Herstellung der Tonbäder benutzt, schwer lösliche Karbonate oder Oxyde zu, welche die freie Säure neutralisieren und dabei wegen ihrer geringen Löslichkeit und schwach alkalischen Reaktion doch reduzierend auf das Aurichlorid wirken, ohne die Auroverbindungen, welche dabei entstehen, innerhalb eines größeren Zeitraumes (mehrerer Monate) in Aurate überzuführen, wie dies bei stark alkalischen Goldtonbädern in kürzester Zeit (einigen Tagen) bereits der Fall ist. Diese Bäder, welche der Praktiker als „neutrale Tonbäder" bezeichnet, sind also sehr gut haltbar und insbesondere für Albuminpapier und Salzpapier zu empfehlen. Ihr Hauptrepräsentant ist das Kreidegoldtonbad, eine wässerige, $^1/_2$ — 1 g im Liter enthaltende Goldchloridlösung, welche mit 1 — 5 g Schlämmkreide (Kalziumkarbonat) versetzt wurde. 24 Stunden nach der Bereitung ist die Lösung bereits entfärbt und kann nunmehr zur Tonung verwendet werden. Das gebrauchte Bad wird wiederum zurückgegossen und neutralisiert sich durch die abermalige Berührung mit der Kreide. Das Bad bleibt, wenn das verbrauchte Gold durch Hinzufügen neuer Mengen von Aurichlorid von Zeit zu Zeit ersetzt wird, monatelang haltbar und liefert sehr schöne Töne.

Mercier[1]) empfahl die Verwendung von Goldphosphat- und Goldchromat-Alkalidoppelsalzen zur Herstellung neutraler Tonbäder. Die Salze geben, in Wasser gelöst, ohne weitere Zusätze neutrale Bäder.

c) Alkalische Tonbäder. Wenn man zu einer Auflösung von Aurichlorid in Wasser überschüssiges Alkali fügt, so erhält man, je nach dem angewandten Alkali, der Konzentration usw. Tonbäder, welche nach einer gewissen Zeit inaktiv werden, d. h. nicht mehr tonen, obwohl sie Gold enthalten. Dies läßt sich in der Weise erklären, daß das Aurichlorid anfangs in Aurochlorid übergeht, welches sich mit dem überschüssigen Alkali umsetzt, wobei Alkaliaurate entstehen. Die Alkaliaurate sind aber sehr beständige Verbindungen und setzen sich mit Silber nicht mehr um.

Bei Verwendung von ätzenden Alkalien in starkem Ueberschuß tritt die Bildung von Auraten sehr rasch ein. Auch bei größerem Ueberschuß von Alkalikarbonaten ist kein brauchbares Goldtonbad zu erzielen. Dagegen erhält man sehr wirksame und

1) Bull. de la Soc. franç. 1900, S. 257; Chem.-Ztg. 1900, S. 272.

gute Tonbäder, wenn man Bikarbonate, Aetzkalk, Magnesiumkarbonat, Magnesia u. dgl. verwendet. Diese Tonbäder haben aber den Uebelstand, daß sie nicht sehr lange Zeit haltbar sind.

Weit haltbarer sind jene Goldtonbäder, welche unter Zuhilfenahme gewisser alkalisch reagierender Salze (siehe unten) hergestellt werden. Diese Tonbäder bilden Aurochlorid, welches sich jedoch infolge der relativ schwach alkalischen Reaktion längere Zeit hält, so daß solche Bäder monatelang ihre Wirksamkeit behalten, bis endlich auch hier durch Einwirkung des überschüssigen Alkalis die Umsetzung in Aurate erfolgt ist und die Bäder nicht mehr tonen. Manche dieser Tonbäder liefern sehr gute Resultate, sind aber doch nicht so haltbar als neutrale oder saure Goldtonbäder.

Ihre gute Wirkung beruht, wie gesagt, auf der Bildung von Aurochlorid, welches sich mit dem Silber bzw. Silbersubchlorid des Bildes nach der Gleichung:

$Ag + AuCl = AgCl + Au$ und $Ag_2Cl + AuCl = 2AgCl + Au$

umsetzt, also weit mehr Gold zu substituieren vermag, als dies bei Verwendung von Aurichloridbädern der Fall ist.

Zur Herstellung von alkalischen Goldtonbädern verwendet man sehr verdünnte Aurichloridlösungen (1 : 1000—2000), welche mit verschiedenen alkalisch reagierenden Körpern versetzt werden. Dabei tritt stets Entfärbung ein, und zwar um so rascher, je stärker alkalisch der angewandte Zusatz reagiert, jedoch werden stark alkalische Tonbäder auch um so rascher „inaktiv", weshalb man Zusätze von kaustischen Alkalien vermeidet. In den Chlorkalkgoldbädern wirkt der Gehalt des zugesetzten Chlorkalkes an Kalziumhydroxyd infolge seiner alkalischen Reaktion — Alkalikarbonate sowie Bikarbonate finden desgleichen Anwendung. Besser haltbare alkalische Tonbäder geben jene alkalisch reagierenden Salze starker Basen mit schwachen Säuren, welchen die Eigenschaft, in großer Verdünnung langsam zu dissoziieren, innewohnt, wie dies vom Natriumborat, Natrium- und Kalziumazetat, von den Phosphaten, Benzoaten, Anisaten usw. gilt.

Am meisten werden Goldtonbäder mit Borax oder Natriumazetat (geschmolzen) verwendet, z. B. 20 g Natriumazetat (oder 10 g Borax), 1 Liter Wasser und 40—50 ccm Aurichloridlösung 1 : 100. Ferner Gemische beider Salze,

Gut wirkt unter anderem Kalziumazetat, welches von Mercier[1]) und Hermitte[2]) empfohlen wurde (20—40 g Kalziumazetat, 1000 ccm Wasser, 40—50 ccm Aurichloridlösung 1 : 100), desgleichen Zinkazetat (Mercier, a. a. O.) sowie die Azetate von Barium, Strontium und Magnesium[3]). Aehnlich wie Azetate wirken Benzoate und Natriumanisat (30 g auf 1000 ccm $^1/_{10}$ prozentige Aurichloridlösung, Mercier a. a. O.).

1) A. a. O.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 467.
3) Seely, The Phot. Journ. 1886.

Natriumsuccinat und Natriumphthalat (15 g auf 1 Liter 0,5 prozentige Aurichloridlösung) — auch das Natriumpropionat und Natriumbutyrat dienten zur Herstellung alkalischer Goldtonbäder (Mercier, a. a. O.). Sehr alt ist die Verwendung von Wolframaten (20 g Natriumwolframat, 1 g Aurichlorid, 1 Liter Wasser) (siehe auch S. 230), analog wirken Molybdate —, die Bäder sind sehr lange haltbar.

Natriumsulfit reagiert zwar ebenfalls alkalisch, jedoch verzögert es die Wirkung sehr stark. Wellington empfiehlt für Aristokopien zur Verhütung der Bildung von Doppeltönen das Baden in zweiprozentiger Lösung, Waschen und Tonen im Tonfixierbad [1]). Auch der Zusatz von Chloriden zu alkalischen Tonbädern wirkt verzögernd, weshalb man mit solchen Bädern leicht Sepiatöne erzielt. Bromide wirken noch stärker, desgleichen Jodide (Mercier). Aluminiumchlorid schlug R. Clemmons [2]) als Zusatz für alkalische Goldbäder für Albumin- und Salzpapier vor. — In solchen Bädern für Aristopapier wirkt dieser Zusatz zugleich härtend auf die Schicht ein. — Uransalze in stark alkalischen Tonbädern sind ohne besonderen Einfluß auf die Tonungsresultate [3]).

II. Tonbäder, welche eine teilweise oder vollkommen fixierende Wirkung haben.

1. Thiosulfattonbäder sind Lösungen von wenig Fixiernatron und Goldsalzen. Sie sind in dieser Form ganz außer Gebrauch gekommen, dagegen in den Tonfixierbädern (mit großem Ueberschuß von Fixiernatron) von Bedeutung für die Tonung der modernen Emulsionskopierpapiere geworden. Die Thiosulfattonbäder mit wenig Fixiernatron bedingen die Verwendung von Fixierbädern, da die durch den geringen Fixiernatrongehalt dieser Bäder bewirkte Fixierung eine unvollständige ist; sie eignen sich für Chlorsilbergelatine-Entwicklungsbilder, insbesondere wenn sie außer Fixiernatron noch ein Rhodanid enthalten (Eder [4])).

2. Rhodangoldtonbäder. Aurichlorid gibt mit löslichen Rhodaniden einen roten Niederschlag von Aurisulfozyanat $Au(CNS)_3$; dieser Niederschlag löst sich im Ueberschuß des Fällungsmittels zu einer farblosen Flüssigkeit, welche das entsprechende Doppelsalz: $Au(CNS)_3 \cdot KCNS$ enthält. Eine Lösung dieses Salzes, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, wie dies bei den Rhodantonbädern der Fall ist, wirkt anfangs fixierend, das Bild wird gelbrot bis gelb, worauf die Tonung beginnt und das Bild sepiafarbig, purpur, dann purpurviolett und endlich schwarzviolett gefärbt wird.

Die Umsetzung des Silbers im Bilde geht dabei nach der Gleichung:

$$3\,Ag + Au(CNS)_3 = 3\,AgCNS + Au$$

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1896, S. 517.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 468.
3) Eders Handb. d. Phot., IV. Teil (1899), S. 52.
4) Handb. d. Phot., IV. Teil (1899), S. 53.

vor sich und das Silberrhodanid löst sich dann im überschüssigen Alkalirhodanid auf, indem das lösliche Doppelsalz entsteht.

Das einfachste derartige Goldtonbad, welches sich zur Tonung von Emulsionskopierpapieren sehr gut eignet, besteht aus einer Lösung von Alkalirhodanid (15—20 Teile) und Aurichlorid (0,6 bis 1 Teil), in Wasser (1000 Teile).

Kombinationen von Azetat- und Rhodangoldtonbädern eignen sich zum Tonen von Chlorsilberemulsionspapieren, z. B.:

Für Aristopapier:		Für Zelloidinpapier:
Natriumazetatlösung (1 : 50) . .	100 . . .	100 ccm,
Wasser	100 . . .	—
Aurichloridlösung (1 : 100) . . .	20 . . .	6 ccm,
Rhodanammoniumlösung (1 : 50) .	200 . . .	25 „

Es hat sich gezeigt, daß für Aristopapiere Azetat-Rhodangoldtonbäder, für Zelloidinpapiere Rhodangoldtonbäder günstige Tonungsresultate mit sich bringen.

Zu erwähnen wäre noch, daß Zusätze von Bleinitrat zu Rhodangoldtonbädern das Entstehen blauer Töne bei Zelloidinpapierkopien zur Folge haben (Presnowsky[1])), während Jodkalium das Entstehen karminroter Töne begünstigt (Helain[2])).

Günstiger als das Aurisulfozanat wirkt das Aurosulfozyanat, welches sich bildet, wenn eine zum Kochen erhitzte Aurichloridlösung in eine ebensolche Rhodanidlösung, welche überschüssiges Alkalirhodanid enthält, eingetragen wird; man erhält eine farblose Lösung von Auroalkalisulfozyanat (Alkaligoldrhodanür), welche sich im Lichte langsam unter Goldabscheidung zersetzt, aber in verschlossenen Flaschen bei Lichtabschluß gut haltbar ist. Solche Tonbäder setzen sich mit Silber nach der Gleichung:

$$Ag + Au\,CNS = Ag\,CNS + Au$$

um, also weit günstiger für den Tonungsprozeß, als das bei gewöhnlichen Rhodangoldtonbädern der Fall ist. Man erhält in der Tat mit solchen Bädern weit dunklere, dem Schwarz zuneigende Töne als mit den gewöhnlichen Rhodangoldtonbädern. Insbesondere günstig für Aristomattpapiere ist das von Bühler empfohlene strontiumchloridhaltige Aurosulfozyanattonbad.

In einem Kolben werden 280 ccm destilliertes Wasser auf 37,5 ° C erwärmt und dann 5 g reines Goldchlorid gelöst, nach erfolgter Lösung fügt man 50 g Strontiumchlorid zu, bringt den Kolben auf das Wasserbad und erwärmt bis 98 ° C. Unterdessen löst man 12—15 g Rhodankalium in 250 ccm destilliertem Wasser und erwärmt auch diese Lösung auf 98 ° C, sodann wird die Goldlösung in 4—5 Portionen unter Umschütteln in die Rhodanlösung gegossen und das Ganze abkühlen gelassen, worauf man filtriert und mit 100 ccm destilliertem Wasser nachwäscht.

Das Filtrat wird in kleinen, gut verkorkten Fläschchen aufbewahrt und ist möglichst vor dem Einfluß des Lichtes zu schützen.

Zum Gebrauch werden von dieser Lösung 5—8 ccm, mit 100 ccm Wasser verdünnt, zum Tonen der Kopien verwendet.

---

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1897, S. 432.
2) Bull. de la Soc. franç. 1901, S. 259.

Die Ammoniumgoldrhodanürbäder bewirken, wenn das Verhältnis des zur Herstellung verwendeten Rhodanides zum Aurichlorid eine gewisse Grenze nicht überschreitet, bei Zelloidinpapieren blaue bis Neutraltintentöne.

A. Lainer empfiehlt, zu diesem Zwecke 2 g Ammoniumrhodanid in 10 ccm Wasser zu lösen, zum Sieden zu erhitzen und portionenweise 30 ccm heißer einprozentiger Kaliumaurichloridlösung zuzufügen, 100 ccm einer fünfprozentigen Rhodanammoniumlösung werden zum Gebrauch mit 5 ccm obiger haltbarer farbloser Ammoniumaurosulfozyanatlösung gemischt.

Die Aurosulfozyanattonbäder bewirken im allgemeinen bei manchen Gelatinemattpapieren das Entstehen fast platinschwarzer, bei Zelloidinpapieren jedoch mehr violetter bläulicher Töne (Valenta[1])).

Tonfixierbäder. Als Tonfixierbäder werden im allgemeinen Tonbäder bezeichnet, welche genügende Mengen eines Fixiermittels enthalten, um auch eine vollständige Fixierung der Kopien in diesen Bädern durchführen zu können. Ein gutes Tonfixierbad soll demgemäß a) eine genügende Menge Fixiermittel, b) genügend Goldsalz enthalten; es soll aber nicht so rasch tonen, daß die Tonung bereits erreicht ist, wenn die Fixierung eine noch ungenügende ist, c) soll es keine Stoffe enthalten, welche geeignet sind, neben der Goldtonung eine sogenannte Schwefeltonung einzuleiten oder zu begünstigen.

Als Fixiermittel wird in der Praxis fast ausschließlich Natriumthiosulfat verwendet.

In diesem Falle ist das Gold in Form von Auronatriumthiosulfat im Tonfixierbad enthalten, und dieses Salz, als „Sel d'or" bereits seit langem in der Photographie verwendet, bewirkt das Entstehen violetter bis purpurbrauner Photographietöne. Die Haltbarkeit der Kopien ist, wenn reines Auronatriumthiosulfat nebst einem Ueberschuß des Lösungsmittels angewendet wurde, eine sehr große (Carey-Lea). Rhodanammonium begünstigt die Haltbarkeit solcher Bäder (Valenta, a. a. O.), ohne schädlichen Einfluß auf die Tonung auszuüben, während alle jene Stoffe, welche das Natriumthiosulfat zersetzen, wie Mineralsäuren, Zitronensäure, Essigsäure, Alaun, ja sogar die schwache Borsäure, die Bildung nicht haltbarer Schwefelverbindungen des Silbers einzuleiten vermögen, welche das Entstehen mißfarbiger Töne, oder zwar schön getonter, aber unhaltbarer Kopien im Gefolge haben können.

Bleithiosulfat wirkt direkt tonend auf Silberkopien, wenn Natriumthiosulfat im Ueberschuß vorhanden ist; diese Tonung ist, insbesondere, wenn man die Kopien ungewässert in das Bad bringt, in erster Linie eine Schwefeltonung. Doch scheint auch das Blei als solches sich an der Tonung zu beteiligen, welche Tonung haltbarere Bilder gibt als die reine Schwefeltonung, wenn auch die Haltbarkeit von goldgetonten Bildern mit Bleitonfixierbädern nicht erreicht wird. Das Natriumthiosulfat zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung von Bleisulfid: $PbS_2O_3 + H_2O = PbS + H_2SO_4$.

1) Behandlung der für den Auskopierprozeß bestimmten Emulsionspapiere. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Die Schwefelsäure zersetzt das Thiosulfat nach der bekannten Gleichung und leitet die Schwefeltonung ein (Valenta, a. a. O.). Ist jedoch gleichzeitig mit dem Bleisalz eine genügende Menge von Goldsalz vorhanden, so tritt, wie Verfasser experimentell nachwies, keine oder nur eine sehr geringe Schwefeltonung ein, und man erhält mit Chlorsilberauskopierpapieren gut haltbare Kopien. Die Gefahr für die Haltbarkeit und Schönheit der Bilder ist also, wenn man nicht versäumt, genügende Mengen von Goldsalzen dem Bade zuzuführen, und dasselbe nicht zu stark ausnutzt, durchaus keine so große, und man erhält bei Verwendung des vom Verfasser empfohlenen einfachen Tonfixierbades:

Man löst in 1000 Teilen destilliertem Wasser:

Bleinitrat . . . . . 10 Teile,
Fixiernatron . . . . . 200 „

und fügt zu 1000 Teilen dieser Vorratslösung vor dem Gebrauch 50 Teile Chlorgoldlösung (1 : 100) hinzu,

sehr gute Resultate, wenn man die Kopien vor dem Tonen gut auswässert und die Vorsicht gebraucht, nicht mehr als 10 Bogen (50 × 60 cm Bogengröße) darin zu tonen, worauf es zu den Goldrückständen gegossen wird.

Weit größer ist diese Gefahr bei sauren Tonfixierbädern[1]); für manche Papiere werden daher direkt schwach alkalische Tonfixierbäder empfohlen. Zu diesem Zwecke fügt man zu obigem Tonfixierbad auf je 1 Liter 5 — 10 g Kreide oder Talkpulver (Mercier[2])), versäume aber trotzdem nicht, die Kopien vor dem Tonen gut auszuwässern, da sonst infolge des Gehaltes der Kopierpapiere an freien organischen Säuren (Zitronen-, Weinsäure) eine Zersetzung des Fixiernatrons eintreten würde.

An Stelle des Fixiernatrons wurden von verschiedenen Seiten andere Fixiermittel, wie Ammoniumthiosulfat, Thiosinamin[3]) usw. empfohlen; diese haben sich jedoch in der Praxis bisher keinen Eingang verschaffen können. Ammoniumthiosulfattonfixierbäder fixieren zwar schneller, aber man erreicht diesen Vorteil auch durch Zusatz von Chlorammonium zum gewöhnlichen Tonfixierbad (siehe Schnellfixierbäder).

Gewinnung des Goldes aus gebrauchten Goldtonbädern.

Gebrauchte, im Laufe der Zeit unbrauchbar gewordene Tonbäder können, wie aus den vorhergehenden Betrachtungen hervor-

1) Solche Tonfixierbäder werden wegen der brillanten Töne, welche sie mit gewissen Emulsionspapieren geben und weil sie rasch tonen, insbesondere von Amateurphotographen häufig angewendet. Vorschriften zu deren Herstellung wurden von Kurtz, Gaedike usw. angegeben, z. B. Wasser 1000 Teile, Borsäure 30 Teile, Fixiernatron 100 Teile, Bleinitrat 15 Teile, Rhodanammonium 20 Teile und Chlorgold 0,3 Teile. Die Gebr. Lumière empfehlen ein Tonfixierbad mit Sulfitlauge und Alaun für Aristopapiere. Die Vorschrift lautet: Wasser 1000 Teile, Fixiernatron 250 Teile, Sulfitlauge 10 Teile, Bleiazetat 2 Teile, Alaun 40 Teile und einprozentige Goldchloridlösung 60 Teile.

2) Bull. de la Soc. franç. Photogr. 1894, S. 357.

3) F. Liard, Eders Jahrb. f. Phot. f. 1897, S. 433; Liesegang, W. Phot. Bl. 1897, S. 215.

geht, noch ganz nennenswerte Mengen von Gold enthalten, deren Wiedergewinnung sich lohnt.

Aus neutralen und alkalischen Tonbädern läßt sich das Gold mit Eisenvitrollösung fällen, wenn man diese Bäder mit etwas Salzsäure ansäuert und hierauf die gleichfalls ausgesäuerte Eisenvitrollösung zufügt. Der nach einiger Zeit sich absetzende Niederschlag wird durch Dekantieren von der überstehenden klaren Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und mit Salpetersäure behandelt, worauf er nach Zusatz von Wasser abfiltriert, das Filter eingeäschert und der Rückstand durch Behandeln mit Königswasser in der gewöhnlichen Weise auf Aurichlorid verarbeitet wird. Auch mit Hilfe von Zinkstaub läßt sich das Gold aus Tonbädern fällen, diese Methode eignet sich insbesondere zur Fällung des Goldes aus stark verdünnten Goldlösungen, und stört ein Gehalt an Rhodansalzen nicht, ebensowenig ein solcher an Fixiernatron, wie dies bei den Tonfixierbädern der Fall ist.

Zur Ausführung dieses Verfahrens, welches von Stiebel[1]) zur Gewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen empfohlen wurde, werden die betreffenden Ton- oder Tonfixierbäder schwach alkalisch gemacht und auf 1 Liter mit etwa 2 g guten Zinkstaubes versetzt, welcher mit der Flüssigkeit wiederholt geschüttelt wird. Nach einigen Tagen wird der grünschwarze Bodensatz von der überstehenden Flüssigkeit durch Abgießen getrennt und mit Salpetersäure behandelt, wobei Silber, Zink, Blei usw. in Lösung gehen und das Gold zurückbleibt, welches in der Seite 256 angegebenen Weise auf Chlorid weiter verarbeitet werden kann.

Platin.

Symb. = Pt. Atomgewicht 195,2 (195).

Das Platin ist ein seltenes Element; es findet sich im Schwemmsand mancher Flüsse im Ural, in Borneo, in Brasilien und Neugranada. Es wird durch den Waschprozeß in Form kleiner grauer Körner erhalten, welche aus Platin, legiert mit Eisen und kleinen Mengen der übrigen Platinmetalle, bestehen.

In den uralischen Minen, welche bekanntlich fast durchweg Schwemmsand verarbeiten, sind durchschnittlich in 1600 kg Waschgut 17—21 g Platin enthalten. Die Platin führende Schicht liegt in einer Tiefe von 2—14 m. Die russische Platinproduktion betrug 95 % der Gesamtproduktion.

Die alte Verarbeitungsmethode dieses Rohplatins, welches neben Platin noch die übrigen Platinmetalle usw. enthält, bestand darin, daß man dasselbe in Königswasser löste, die saure Lösung mit Salmiak fällte und den Platinsalmiak durch Glühen in Platinschwamm verwandelte, welcher zusammengepreßt und glühend gehämmert wurde, wobei er dicht und geschmeidig wird. An Stelle dieser umständlichen Bearbeitung trat später das Schmelzen des rohen

1) Phot. Korresp. 1893, S. 39, 547; Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 17.

Platinschwammes, wobei eine Legierung von Platin mit Iridium und Rhodium erhalten wird, welche härter als reines Platin ist, was für gewisse industrielle Verwendungen vorteilhaft erscheint. Heute trennt man das Platin von den übrigen Platinmetallen, welche technische Verwendung finden.

Bei den heutigen hohen Platinpreisen rentiert es sich, aus den Entwicklungsbädern für Platinpapiere und anderen photographischen platinhaltigen Abfällen das Platin wiederzugewinnen. Diese Bäder enthalten meistens Kaliumplatinchlorür, welches mit Eisenvitriol leicht zu Platin reduziert werden kann. Man arbeitet vorteilhaft in folgender Weise: Die alten Bäder werden auf 60 ° C erwärmt und sodann auf je 4 Teile derselben 1 Teil gesättigte Eisenvitriollösung zugesetzt. Das reduzierte Platin bildet einen feinen schwarzen Niederschlag, welcher durch Filtrieren, Auswaschen mit Salzsäure und Lösen in Königswasser (siehe Seite 269) auf Platinsalze verarbeitet wird[1]). Aus den Tonbädern gewinnt man das Platin am einfachsten durch Fällung mit Zinkstaub (siehe Seite 260). Platinhaltige Papierbilder werden eingeäschert und das Platin wird aus der Asche gewonnen, indem man dieselbe mit Königswasser behandelt und das Platin als Platinsalmiak fällt.

Das reine Platin hat eine weiße Farbe, ist unveränderlich durch Luft und Feuchtigkeit und schmilzt nur im Knallgasgebläse bzw. im elektrischen Ofen. Es hat das spezifische Gewicht von 21,5, schmilzt bei 1760 ° C, ist sehr dehnbar, läßt sich schweißen und wird von Säuren mit Ausnahme von Königswasser nicht angegriffen, worauf seine Verwendung in der Schwefelsäurefabrikation (Gefäße zum Konzentrieren der Säure) beruht.

Im fein verteilten Zustand (Platinschwamm, Platinmohr, Platinschwarz) hat es die Eigenschaft, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten; es wirkt bei verschiedenen chemischen Prozessen als Katalysator (Kontaktverfahren der Schwefelsäurefabrikation, Döbereinersche Zündmaschine).

Platinoverbindungen.

(Platinoxydulverbindungen.)

Platinochlorid (Platinchlorür), $PtCl_2$, Mol.-Gew. 266,2, wird durch Erhitzen von Platintetrachlorid auf 300 ° C als grünlichgraues, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Es löst sich in heißer Salzsäure mit roter Farbe; diese Lösung gibt, mit der entsprechenden Menge Kaliumchlorid versetzt, nach dem Eindampfen zur Kristallisation das in der Photographie am meisten angewendete wichtigste Platinsalz, das

Kaliumplatinchlorür, K_2PtCl_4, Mol.-Gew. 415,2. Zur fabriksmäßigen Darstellung dieses Salzes schlägt man jedoch nicht diesen Weg ein, sondern reduziert Platinchlorid in wässeriger Lösung mittels schwefliger Säure oder anderer Reduktionsmittel zu Platino-

1) Brit. Journ. of Phot. 1891.

chlorid, dessen Lösung dann mit der nötigen Menge Kaliumchlorid versetzt und zur Kristallisation gebracht wird.

Die Durchführung des Verfahrens mit schwefliger Säure geschieht nach Pizzighelli und Hübl in folgender Weise:

50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, am Wasserbad auf 100° C erwärmt und nun ein lebhafter Strom von Schwefeldioxyd, welches früher sorgfältig gewaschen wurde, hindurchgeleitet. Nach einiger Zeit färbt sich die gelbe Flüssigkeit intensiv rot; es ist dies ein Zeichen, daß der größte Teil des Platinchlorids in Chlorür umgewandelt ist. Man prüft nun von Zeit zu Zeit, indem man einen Tropfen Flüssigkeit auf eine Porzellanplatte bringt und einen Tropfen Salmiaklösung zufügt, und hört mit dem Einleiten von schwefliger Säure erst auf, bis diese Probe keinen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid mehr gibt. Ist dieser Augenblick eingetreten, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da eine weitere Einwirkung von Schwefeldioxyd nach vollendeter Reaktion schädlich wirkt, indem es einem Verlust an Platin gleichkommt. Das zu lange Einleiten bewirkt nämlich die Bildung von Platinsulfit, welches Salz durch organische Eisensalze nicht reduzierbar ist. Bei zu früher Unterbrechung des Gasstromes wäre in der Flüssigkeit noch Platinchlorid vorhanden, welches sich beim nachherigen Versetzen der Lösung mit Chlorkalium als unlösliches Kaliumplatinchlorid abscheiden würde. Es erfordert somit die Reduktion der Platinchloridlösung mit schwefliger Säure, besonders am Ende der Operation, die größte Aufmerksamkeit, indem sonst immer Verluste an Platin resultieren. Die Reduktion geht nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + SO_2 + 2H_2O = PtCl_2 + 2HCl + H_2SO_4$$

vor sich.

Die Lösung enthält somit neben Platinchlorür freie Salzsäure und Schwefelsäure. Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie erkalten gelassen, in eine Porzellanschale gegossen und mit einer heißen Lösung von 25 g Chlorkalium in 50 ccm Wasser unter stetem Umrühren versetzt. Hierbei scheidet sich das Kaliumplatinchlorür in Form eines Kristallmehles ab. Man läßt erkalten, sammelt nach 24 stündigem Stehen den Kristallbrei auf einem Saugfilter und wäscht mit wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis die abgesaugte Flüssigkeit nicht mehr sauer reagiert.

Das Waschen mit Alkohol, sowie das folgende Trocknen des Kristallmehles nimmt man am besten nicht am Lichte, sondern im Dunkeln vor, weil das Platinsalz in Berührung mit Alkohol im Lichte leicht eine Zersetzung erleidet.

Das in der geschilderten Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein und zur Bereitung der Sensibilisierungsflüssigkeit für Platindruck geeignet; ein nochmaliges Umkristallisieren wäre zwecklos. Man erhält bei Befolgung der hier angegebenen Verhältnisse aus je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2HCl + 6H_2O$) 74 – 75 g des Doppelsalzes. Die Mutterlaugen werden nicht weiter auf Kaliumplatinchlorür ausgebeutet, sondern mit anderen Platinrückständen gemeinsam verarbeitet.

Andere Methoden zur Herstellung von Kaliumplatinchlorür beschreibt Carey-Lea[1]). Dieselben bestehen in der Reduktion von Kaliumplatinchlorid mit saurem Kaliumsulfit (Erhitzen im Wasserbad durch 10—12 Stunden) bzw. in der Reduktion durch Hypophosphite der Alkalien[2]).

---

1) Americ. Journ. of Scientific 1894.

2) 1 Teil Natriumhypophosphit genügt zur Reduktion von 8 – 9 Teilen Platinchlorid. Die wässerige Lösung wird am Wasserbad auf 80—90° C erhitzt. Die Reduktion nimmt bei dieser Behandlung 10—15 Stunden in Anspruch.

P. Kluson[1]) empfiehlt, das Kaliumplatinchlorid mit etwas iridiumhaltigem Platinchlorid zu versetzen und mit Kaliumoxalatlösung zu erhitzen. Dabei wirkt das Iridium als Katalysator, es tritt sofort lebhafte CO_2-Entwicklung ein und die Reaktion ist in wenigen Stunden beendigt.

Max Gröger[2]) empfiehlt das Thomsensche Verfahren (Umsetzung des Chlorids mit Kuprochlorid) bei Gegenwart von Zinkoxyd. Dieser Zusatz hat den Zweck, den umgekehrten Verlauf der Reaktion:

$$K_2PtCl_6 + Cu_2Cl_2 = K_2PtCl_4 + 2CuCl_2$$

zu verhindern.

Gröger verfährt folgendermaßen: 8 Teile kristallisiertes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) werden in 100 Teile kaltem Wasser gelöst und mit 1,4 Teilen Zinkstaub geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Niederschlag von Kuprochlorid entstanden, so fügt man 10 g fein geriebenes Kaliumplatinchlorid hinzu und schüttelt. Dann gibt man 5 Teile Zinkoxyd hinzu und schüttelt wieder, bis die gelben Körnchen verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer werden mit Salzsäure angesäuert und zur Kristallisation eingedampft. Das auskristallisierte Salz wird im Dunkeln getrocknet und, nachdem es erst mit HCl-haltigem, dann mit reinem Alkohol gewaschen wurde, mit der fünffachen Menge kalten Wassers behandelt, dabei geht K_2PtCl_4 in Lösung, K_2PtCl_6 dagegen nicht. Die Lösung wird eingedampft und kristallisieren gelassen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren größer als bei anderen.

Kaliumplatinchlorür bildet dunkelrote Prismen, welche sich in 6 Teilen Wasser vollkommen lösen. Es ist in Alkohol unlöslich, licht- und luftbeständig und darf keine saure Reaktion zeigen. Merkurisalze bewirken in Kaliumplatinchlorürlösung das Entstehen eines gelbbraunen, durch Ferrioxalat nicht reduzierbaren, Merkurosalze jenes eines schwarzbraunen, reduzierbaren Niederschlages (Hübl[3])).

Die Hauptverwendung in der Photographie findet das Kaliumplatinchlorür als Tonungssalz für Silberauskopierpapierbilder und zu Zwecken des Platindruckes (Platinotypie). Dieses außerordentlich haltbare, schöne Kopien liefernde Verfahren, das leider in den letzten Jahren wegen Platinmangels wenig ausgeübt wurde, ist von W. Willis 1873 erfunden worden; es beruht darauf, daß, wenn man ein Gemenge von Platinsalz und Ferrioxalat auf Papier aufträgt und dem Lichte nach dem Trocknen aussetzt, das Ferrioxalat zu Ferrosalz reduziert wird, während das Platinsalz unverändert bleibt; beim Entwickeln des Bildes mit oxalsaurem Kalium wird das Ferrooxalat gelöst und das Platinsalz an den belichteten Stellen reduziert:

$$6FeC_2O_4 + 3K_2PtCl_4 = 3Pt + 2(C_2O_4)_3Fe_2 + Fe_2Cl_6 + 6KCl.$$

Man unterscheidet heute, wo das Willissche Verfahren von Pizzighelli, Hübl u. a. wesentlich verbessert wurde, ein kaltes und heißes Entwicklungsverfahren; auch wurde direkt kopierendes

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1904, Nr. 37, S. 1360.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1897, S. 152—156.
3) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1902, S. 111.

Platinpapier in den Handel gebracht. Dieses letztere ist ein mit Ammonium- oder Natriumferrioxalat, Kalium- oder Natriumoxalat und Kaliumplatinchlorür präpariertes Papier.

Darstellung und Behandlung von Platinpapier.

Zur Herstellung von Platinpapier mit heißer Entwicklung benötigt man folgender Präparate:

a) Kaliumplatinchlorürlösung. Zur Herstellung der Normalplatinlösung wird 1 Teil des Salzes in 6 Teilen destilliertem Wasser aufgelöst.

b) Ferrioxalatlösung. Aus 500 g Eisenchlorid wird durch Fällen mit Aetznatron oder Ammoniak Eisenhydroxyd dargestellt. Dieses wird durch Abpressen von dem größten Teil des Wassers befreit, mit etwa 200 g Oxalsäure gemischt und bei Lichtabschluß einige Tage sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird filtriert und die Flüssigkeit einer Eisen- und Oxalsäurebestimmung unterzogen. Man verdünnt sodann die Lösung mit so viel destilliertem Wasser, daß in je 100 ccm Flüssigkeit 20 g Ferrioxalat $[Fe_2(C_2O_4)_3]$ enthalten sind, worauf man noch so viel feste Oxalsäure zufügt, daß dieselbe, einschließlich der vielleicht schon in Lösung befindlichen freien Säure, 8—10 % des Ferrioxalats beträgt (Normaleisenlösung[1]).

Durch Lösen von 0,4 g Kaliumchlorat in 100 ccm dieser Flüssigkeit wird die Chlorateisenlösung dargestellt.

Für kleine Bilder mit feinen Details wählt man ein glattes, für große Bilder, welche durch den Gesamteindruck wirken sollen, ein filzartig rauhes, am besten sogenanntes unsatiniertes Papier.

Für Bilder in bläulich-schwarzem Ton soll das Papier mit Harz oder feiner Gelatine, für solche in braunem Ton mit Stärkekleister geleimt sein. Mit Ultramarin stark gebläutes Papier ist auszuschließen.

Als Vorpräparation wird das Papier in eines der nachstehenden Bäder ganz eingetaucht, zum Trocknen aufgehängt und, wenn nötig, dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

Präparationslösung für schwarze Bilder: 10 g Gelatine, 800 ccm Wasser, 3 g Alaun, 200 ccm Alkohol.

Präparationslösung für braune Bilder: 10 g Arrow-root, 800 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol.

Die Sensibilisierungslösung besteht:

Für harte Negative aus:
24 ccm Platinlösung,
22 „ Eisenlösung.

Für Negative, wie solche beim Silberdruck verwendet werden, aus:
24 ccm Platinlösung,
14 „ Eisenlösung,
8 „ Chlorateisenlösung.

Für flaue Negative, Reproduktionen, Stiche usw. aus:
24 ccm Platinlösung,
22 „ Chlorateisenlösung.

1 ccm dieser Lösungen genügt zur Präparation von etwa 350 qcm Papierfläche.

Bei stärker saugendem Papier setzt man diesen Mischungen 4 ccm Wasser zu. Das Papier soll vor dem Sensibilisieren nicht zu trocken sein, es ist daher zweckmäßig, dasselbe zunächst einige Stunden in einem feuchten Raume zu belassen.

---

1) Eine einfachere, für den praktischen Photographen geeignete Methode siehe Eder, Rezepte und Tabellen, IX. Aufl., S. 103.

Die Lösung wird mittels eines Borstenpinsels aufgetragen und dann das Papier bei 40—40° C scharf getrocknet.

Das sensibilisierte Papier muß in Chlorkalziumbüchsen aufbewahrt werden.

Das Kopieren der Bilder erfordert, besonders bei trübem Wetter, eine viel kürzere Exposition als bei Anwendung von Silberpapier. Das Bild erscheint in brauner Farbe, bei richtiger Kopierzeit sind die zarten Schatten noch nicht erschienen.

Als Entwicklungslösung für schwarze Töne dient eine auf etwa 80° C erwärmte, mit Oxalsäure oder Zitronensäure stark angesäuerte, kalt gesättigte Lösung von normalem Kaliumoxalat. Das Bild wird mit derselben übergossen. — Reichlich belichtete Kopien können in einer kalten wässerigen Oxalatlösung hervorgerufen werden.

Für braune Töne wird der konzentrierten Kaliumoxalatlösung $^1/_2$ — 1 % Quecksilberchlorid zugesetzt, z. B. 300 Teile Kaliumoxalat, 1000 Teile Wasser und 5 Teile Quecksilberchlorid, gelöst in 100 ccm heißem Wasser. Man erwärmt die Oxalatlösung auf 80° C und fügt dann die Quecksilberlösung zu. Der Farbenton variiert mit der Menge des Quecksilbersalzes.

Für Sepiaplatinpapier, welches mit einem heißen, zitronensäurehaltigen Kaliumoxalatentwickler hervorgerufen wird, dient eine Präparationslösung aus 6 ccm Normaleisenlösung, 4 ccm Kaliumplatinchlorürlösung 1:6, 10—20 Tropfen Quecksilberchloridlösung 1:16 und 1—3 Tropfen Natriumplatinchloridlösung 1:10. Für derartige Papiere mit kalter Entwicklung gab Jacoby[1]) Vorschriften zur Herstellung der Präparationslösung ohne Quecksilbersalze.

A. Lainer[2]) verwendet zur Herstellung von Platinpapier mit kalter Entwicklung folgende Präparation:

Eisenlösung: Ammoniumferrioxalat . . . 50 g,
Wasser (destilliertes) . . . 50 ccm,
Oxalsäurelösung (1:10) . . 15 „

und mischt auf einen Bogen für normale Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1:6) 7,2 ccm und Eisenlösung 4,8 ccm, für flaue Negative: Kaliumplatinchlorürlösung (1:6) 8 ccm, Eisenlösung 4 ccm und Ammoniumbichromatlösung (1:25) 0,8 ccm.

Zur Sensibilisierung von Platinpapier mit kalter Entwicklung empfiehlt Hübl[3]), um den Entwicklungsprozeß zu beschleunigen, Zusätze von Bleioxalat. Es wird der normalen Ferrioxalatlösung auf je 100 ccm 1 g Bleioxalat zugesetzt (Bleieisenlösung). Für die Sensibilisierung eines Bogens von 50×75 cm mischt man

Platinlösung (1:6) . . . . . 3 ccm,
Bleieisenlösung . . . . . 4,5 „

und verdünnt für glattes Papier mit 3 ccm, für rauhes mit 5—8 ccm Wasser. Für Rivesrohpapier wird der obigen Präparation vor dem Verdünnen mit Wasser 1 ccm Oxalsäuregelatinelösung (2 g Gelatine, 20 ccm Wasser, 0,5 g Oxalsäure) zugesetzt.

Zusätze von 5—10 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1:10) bewirken härteres Kopieren und erhöhte Brillanz der Bilder, im gleichen Sinne wirkt Kaliumbichromat (1:100). Für reichlich gedeckte Negative wird ein Teil des Ferrioxalats durch Natriumferrioxalat ersetzt:

Platinlösung (1:6) . . . . . 2,5 ccm,
Bleieisenlösung . . . . . 2,5 „
Natriumferrioxalatlösung (1:2) . . . . 2 „
Wasser . . . . . 2—5 „

---

1) Phot. Korresp. 1918, S. 194.

2) Phot. Korresp. 1894, S. 518; vgl. auch Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 287.

3) Der Platindruck 1895, Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale), S. 75 f.

Entwickelt wird mit einer Kaliumoxalatlösung 1:3 oder mit dem Oxalatphosphatentwickler: Kaliumoxalat 100 ccm, Kaliumphosphat 50 ccm, Wasser 1000 ccm. — Glyzerin wirkt als Verzögerer.

Nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Teil Salzsäure in 50 Teilen Wasser gebracht und einige Minuten darin belassen. Diese Salzsäurelösung wird zwei- bis dreimal gewechselt und schließlich durch Waschen mit Wasser aus den Bildern entfernt. Nach dem Trocknen können die Bilder kartonniert werden.

Sollten die Bilder nach dem Trocknen beim Befeuchten die Eigenschaften des Fließens zeigen, so genügt es, dieselben nach dem Waschen durch einige Minuten in eine kalt gesättigte Alaunlösung zu legen und hierauf nochmals kurz zu waschen.

Pizzighellis Platinverfahren mit Auskopieren. Die empfindliche Mischung besteht aus:

A.	Kaliumplatinchlorür	10 g,
	destilliertes Wasser	60 ccm,
B.	Ammoniumferrioxalat	40 g,
	Gummiarabikum, gepulvert . . .	40 „
	Kaliumoxalatlösung (5:100) . . .	100 ccm,
	Glyzerin	3 „
C.	Eisengummilösung B	100 „
	Kaliumchloratlösung (1:20) . . .	8 „
D.	Quecksilberchloridlösung (1:100) .	20 „
	Kaliumoxalatlösung (5:100) . . .	40 „
	Gummiarabikum, gepulvert . . .	24 g,
	Glyzerin	2 ccm.

Die Lösungen C und D sind lichtempfindlich, müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Lösung B wird in der Weise hergestellt, daß man die Kaliumoxalatlösung auf etwa 40 – 50° C erwärmt, darin dann das Ferrisalz und Glyzerin löst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zufügt. Man verreibt eine Zeitlang und läßt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammengeballte und ungelöste Gummiteilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe. Mit der Zeit bildet sich ein feiner Niederschlag, der vor dem Gebrauch gut aufgerührt wird. Auch diese Lösung ist lichtempfindlich.

Zur Präparation des Papiers werden die Lösungen in folgenden Verhältnissen gemischt:

Für schwarze Bilder und Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×58 cm.
Gummieisenlösung B . . .	6 „	
Gummichlorateisenlösung C	2 „	
Zusammen	13 ccm	

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×48 cm.
Gummichlorateisenlösung C	4 „	
Gummiquecksilberchlorid-lösung D	4 „	
Zusammen	13 ccm	

Nicht völlig auskopierte Bilder kann man mit einer kalten fünfprozentigen Lösung von Kaliumoxalat oder Soda fertig entwickeln.

Zur Fixierung werden die Platindrucke wie bei der vorigen Methode mit Salzsäure behandelt und gewaschen.

Um Negative, welche sich für den gewöhnlichen Platindruck nicht eignen, dennoch für ein Platinverfahren zugänglich zu machen, benutzt

Dr. Hübl[1]) transparente Schichten, in denen er das Platinbild entstehen läßt, und welche durch glänzende Oberfläche gekennzeichnet sind. Als Glanzschicht kommt Gelatine in Anwendung, welche auf einen gefeuchteten Bogen, der auf einer horizontal liegenden Glasplatte aufgequetscht ist, in Lösung von 1:20 aufgegossen wird. Als Papiere kommen grobkörnige Zeichen- und Aquarellpapiere in Betracht. Eine Gerbung der Gelatineschicht ist unnötig, da die Sensibilisierungslösung selbst gerbend einwirkt. Diese Lösung besteht für schwarze Bilder aus:

Eisenlösung	4 ccm,
Kaliumplatinchlorür 1:6	1,5 „

Entwickelt wird mit 50 ccm Kaliumoxalat 1:4 und 2 ccm Platinlösung. Kopien großen Formats werden auf ein Brett geheftet und mittels eines Pinsels oder Schwammes mit der Entwicklerflüssigkeit in Berührung gebracht. Bei Anwendung von Heißentwicklung wird die Kopie einfach durch den erwärmten Entwickler gezogen.

Will man Bilder mit brauner Farbe erzielen, so setzt man, wie bereits gesagt wurde, entweder der Sensibilisierungslösung oder dem Entwickler Quecksilbersalze zu. Die so erzielten sepiabraunen Bilder bestehen zum größten Teil aus einer Quecksilberplatinverbindung (siehe Seite 267). Quecksilberhaltige Sensibilisierungslösung läßt bei der Entwicklung zwei Prozesse parallel laufen. Einerseits wird aus dem Platinsalz metallisches Platin ausgeschieden, andererseits das Quecksilbersalz zu Oxydulsalz reduziert, welches sich mit dem Platinchlorür zu der genannten braunen Verbindung vereinigt. Dr. Hübl gibt für die Herstellung von Sepiabildern auf stark gelatinierten Papieren folgende Sensibilisierungslösung an:

Eisenlösung	20 ccm,
Kaliumplatinchlorür 1:6	8 „
Quecksilberzitratlösung 1:30	5 „
Zitronensäurelösung 1:2	5 „

Für die Entwicklung wird folgende Lösung verwendet:

Wasser	1000 ccm,
Kaliumoxalat	200 g,
Zitronensäure	20 „

Um eine öfters auftretende gelbe Färbung in den Lichtern zu verhindern, welche auf Einwirkung des Lichtes auf noch vorhandene Sensibilisierungs- oder Entwicklerreste zurückzuführen ist, sollen die Kopien so lange im Dunkeln belassen werden, bis sie größtenteils ausgewaschen sind.

Der Glanz des Bildes hängt wesentlich von der Behandlung des Papieres ab. Wird Papier noch feucht in den Trockenkasten gebracht, so trocknet es glänzend ein — wird es bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, so erhält es nur matten Glanz. Durch heiße Entwicklung wird stets Hochglanz erzielt.

Zur Verstärkung von kurz kopierten Platindrucken wurden von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht, jedoch hat bis jetzt keiner derselben praktische Verwendung gefunden, weil stets eine Verschleierung der Weißen die Verstärkung begleitete und bei Anwendung von Aurichlorid überdies noch der Ton der Platindrucke eine starke Veränderung erleidet, wie dies bei Dollonds Methode[2]) (Verwendung von Glyzerin- und Aurichloridlösung) der Fall ist

Hübl[3]) empfiehlt folgende Platinverstärkung: 3 g Natriumformiat werden in 30 ccm Wasser gelöst; ferner bereitet man sich eine Lösung von 0,6 g Platinchlorid in 30 ccm Wasser und taucht die Bilder in eine Verstärkerflüssigkeit, bestehend aus je 1 ccm obiger Lösungen und 30 ccm Wasser so lange ein, bis die nötige Kraft erreicht ist.

Platindrucke lassen sich auch mit Hilfe von Uransalzen tonen, wodurch rötlichbraune Töne erzielt werden, hierzu eignet sich

1) Phot. Korresp. 1903, S. 351.
2) Phot. Korresp. 1894, S. 536; vgl. auch Phot. Rundschau 1894, S. 225.
3) Der Platindruck 1895, S. 123.

das von Namias empfohlene Urantonbad für Bromsilberpapierbilder[1]). Hübl verwendet zu diesem Zwecke folgende Lösungen: A) Urannitrat 10 g, Wasser 100 ccm, Essigsäure 10 ccm; B) Ferrizyankaliumlösung 1 : 10; C) Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Man mischt vor dem Gebrauch 1000 ccm Wasser mit je 10 ccm A, B und C. Die so getonten Bilder verdanken ihre rötliche Färbung dem mechanisch von Platin festgehaltenen Niederschlag von Ferrozyanuran[2]).

Die Bildung von Berlinerblau auf Platindrucken kann durch folgende Behandlung erzielt werden: Man löst 10 Teile Ammoniumeisenalaun in 100 Teilen Wasser und fügt 10 Teile Salzsäure zu. Von dieser Lösung gibt man zu 1 Liter destilliertem Wasser 5 ccm, ferner 2 ccm Ferrizyankaliumlösung 1 : 10 und 5 ccm Rhodanammoniumlösung 1 : 2. Alkalien zerstören sowohl die rotbraune, als auch die Blaufärbung getonter Bilder.

Das Kaliumplatinchlorür wird heute allgemein an Stelle des Chlorids zum Tonen von Silberkopien auf stumpfen Papieren: Salzpapier, Arow-root-, Algein-, Harzemulsionspapier, Mattalbumin, Mattzelloidinpapier angewendet, da es, wie der Verlauf der Reaktion, welcher nach der Gleichung:

$$K_2PtCl_4 + 2Ag = 2KCl + 2AgCl + Pt$$

vor sich geht, zeigt, günstiger als das Chlorid oder dessen Doppelsalze wirkt (siehe unten). Die Platintonung allein liefert unter Umständen manchmal gelbe Weißen. Die schönsten Resultate gibt die kombinierte Goldplatintonung.

Für sein Harzemulsionspapier[3]) empfiehlt der Verfasser, die ausgewässerten, kräftig gehaltenen Kopien vorerst in einem gewöhnlichen Goldbad, z. B. 0,3 g Goldchlorid, 8 g Borax und 1000 ccm Wasser, so lange zu belassen, bis sie einen tief dunkelvioletten Ton (in der Durchsicht) angenommen haben.

Man nimmt sie sodann aus dem Bad und bringt sie nach dem Abspülen mit Wasser in ein Platintonbad aus Kaliumplatinchlorür 1 g, Wasser 300 ccm, Salpetersäure 20 Tropfen. In demselben nehmen sie rasch eine schwarze Färbung an, welche nach dem Fixieren, Waschen und Trocknen der Bilder diese als guten Platindrucken täuschend ähnlich erscheinen läßt.

Für Zelloidinmattpapiere eignet sich sehr gut folgendes Platintonbad: Wasser 1000 ccm, Phosphorsäure (D = 1,20) 25 ccm (oder äquivalente Mengen Schwefelsäure) und Kaliumplatinchlorür 1,7 g.

Die Kopien werden gewässert, in einer zweiprozentigen Kochsalzlösung einige Zeit belassen und dann ganz kurze Zeit in einem Boraxgoldtonbad (Wasser 1000 ccm, Borax 10 ccm, Goldchloridlösung [1 : 100] 38 ccm) getont, worauf sie in obiges Platintonbad gebracht werden, in welchem sie die Farbe des echten Platindruckes annehmen[4]).

Die Zusammensetzung des Metallniederschlages so getonter Silberbilder ist 1 Teil Gold, 4 Teile Silber, 20 Teile Platin, woraus sich die große Haltbarkeit derselben erklärt (Valenta). Die Platintonbäder lassen sich bis auf einen Gehalt von 10 % des in demselben enthaltenen Platin ausnutzen (Lumière und Seyewetz[5]).

Platiniverbindungen.

Platinihydroxyd (Platinhydroxyd) $Pt(OH)_4$ entsteht, wenn man zu einer Lösung von Platinchlorid Natronlauge fügt

1) Siehe Seite 232 dieses Buches.
2) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1895, S. 493.
3) Phot. Korresp. 1891, S. 564.
4) E. Valenta, Die Behandlung der für den Auskopierprozeß bestimmten Emulsionspapiere 1896, S 76.
5) D. Phot.-Ztg. 1914, S. 94.

und die Lösung sodann mit Essigsäure übersättigt. Rotbrauner Niederschlag, in Säuren mit Ausnahme von Essigsäure leicht löslich unter Bildung von Salzen, von denen die Sauerstoffsalze sehr unbeständig sind:

Das Platinhydroxyd besitzt analog dem Aurihydroxyd auch einen säureartigen Charakter (Platinsäure), indem es sich in Alkalien löst und mit denselben Salze bildet.

Das Bariumsalz der Platinsäure $Pt<^{(OH)_2}_{O_2\,Ba} + 3\,H_2O$ wird aus Platinchlorid durch Barytwasser als gelber Niederschlag gefällt.

Platinichlorid (Platintetrachlorid, Platinchlorid) $PtCl_4 = 337{,}2$. Das Platinchlorid bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller übrigen Platinverbindungen; man erhält es durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Eindampfen der gelbroten Lösung, wobei Kristalle von Platinchlorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ resultieren, welche beim Erhitzen Chlorwasserstoff abgeben und braunes, zerfließliches Platinchlorid zurücklassen. Platinchlorid löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Die Platinchlorwasserstoffsäure bildet mit Metallen Salze, von denen das Kaliumplatinchlorid, Ammoniumplatinchlorid und das Natriumplatinchlorid zu erwähnen sind. Das erstere Salz ist in Wasser schwer löslich. Das Natriumplatinchlorid $Na_2PtCl_6 + 6\,H_2O$ kristallisiert in gelben Prismen, verliert bei 100 ° C sein Kristallwasser und zerfällt zu einem gelben Pulver. Es wird im Platindruck mit kalter Entwicklung als Zusatz zur Sensibilisierung und zu Tonungszwecken von Silberkopien verwendet.

Zu Tonungszwecken empfahl De Caranza Lösungen von Platinchlorid, welche etwas freie Salzsäure enthalten. Später wurden Lösungen von Platinchlorid, welche Salpetersäure, Zitronensäure, Phosphorsäure enthalten, empfohlen. Die Salz- oder Salpetersäure haltenden Bäder greifen jedoch das Bild stark an, weshalb Bäder mit Phosphorsäure oder organischen Säuren vorzuziehen sind, wobei jedoch erwähnt werden soll, daß Bäder mit organischen Säuren sehr langsam tonen, während Platintonbäder, welche Salpetersäure oder Phosphorsäure enthalten, rasch tonen und brillante Schwärzen geben (Valenta[1])).

Platinchlorid wirkt ungünstiger als das Platinchlorür, indem bei dem ersteren, wenn man es zum Tonen von Silberkopien verwendet, nach der Gleichung:

$$PtCl_4 + 4\,Ag = Pt + 4\,AgCl$$

4 Atome Silber gegen 1 Atom Platin umgesetzt werden, während beim Platinchlorür das Verhältnis 2 : 1 ist. Deshalb verwendet man heute fast ausschließlich Kaliumplatinchlorür zu Tonungszwecken (siehe Seite 268).

Platinisulfid (Schwefelplatin) $PtS_2 = 259$ entsteht als schwarzer, in Schwefelalkalien löslicher Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Platinchlorid.

1) Phot. Korresp. 1892; vgl. Eders Jahrb. f. Phot. f. 1893, S. 465.

Platinamidverbindungen.

Das Platin bildet mit Ammoniak eine Reihe von Verbindungen, welche als platinhaltige Basen und deren Salze zu betrachten sind. Dieselben sind nach folgenden empirischen Formeln zusammengesetzt:

$Pt(NH_3)_2X_2$, $Pt(NH_3)_2X_4$, $Pt(NH_3)_4X_2$, $Pt(NH_3)_4X_4$,

wobei X verschiedene Säurereste oder Halogenatome bezeichnet. Man erhält sie z. B. durch Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorid. Durch Ersetzung der Säurereste durch Hydroxyl entstehen aus denselben platinhaltige Basen, z. B. $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, welche in ihren chemischen Eigenschaften den Hydroxyden der Alkalimetalle ähnlich sind.

Einzelne dieser Verbindungen eignen sich gut zu Tonungszwecken und sind auch zu diesem Zwecke in photographischen Geheimmitteln verwendet worden.

Palladium.

Symb. = Pd. Atomgewicht 106,7.

Findet sich außer in Platinerzen auch mit Eisen legiert und in selenhaltigen Erzen. Es wird dargestellt, indem man die Lösung der palladiumhaltigen Platinerze mit Salmiak fällt und das Filtrat mit Soda und Quecksilberzyanid versetzt, wobei Palladiumzyanid gefällt wird, welches das Metall beim Glühen hinterläßt. Silberweißes Metall (spezifisches Gewicht 11,9), leichter schmelzbar als Platin (1550 ° C, verdampft im Knallgasgebläse); es ist in feinverteiltem Zustand in kochender Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure löslich.

Palladium absorbiert Wasserstoff in noch weit größerem Maße als Platin und Silber. Es bildet analog dem Platin zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, von denen die ersteren sich durch Beständigkeit auszeichnen und wohlcharakterisiert sind.

Palladiumdichlorid (Palladiumchlorür) $PdCl_2$, Mol.-Gew. 177,7, hinterbleibt beim Verdampfen der Lösung von Palladium in Königswasser als braune hygroskopische Masse, es bildet analog dem Platin Doppelsalze, von denen das Kaliumpalladiumchlorür K_2PdCl_4 = 325,1 neuerer Zeit zur Herstellung von Palladiumpapier und zu Tönungszwecken empfohlen wurde. Dasselbe wird aus Palladiumchlorid dargestellt, indem man dessen wässerige Lösung mit etwas Salzsäure versetzt, und nachdem die berechnete Menge von Kaliumchlorid zugefügt wurde, im Wasserbad zur Trockne eindampft, worauf der Rückstand entsprechend erhitzt wird. Es bildet tiefgelbe bis bräunliche Prismen und ist im heißen Wasser leichter als im kalten löslich. Aus der warmen wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in Form goldgelber Blättchen gefällt.

In derselben Weise, wie man das Schwarzplatinpapier für kalte Entwicklung (siehe Seite 265) herstellt, läßt sich mittels Kaliumpalladiumchlorür und einer bleioxalathaltigen, mit Kaliumchlorat versetzten Ferrioxalatlösung ein Palladiumpapier präparieren, welches aber bezüglich Schönheit der

Resultate mit Platinpapier nicht zu konkurrieren vermag. Man erhält nämlich bräunlichschwarze Bilder mit gelbstichigen Lichtern. Die Tiefen der Bilder solarisieren leichter als beim Platinpapier. Diese Mängel lassen sich nach R. Jacoby[1]) durch kräftige Vorleimung des Rohpapieres, härtere Sensibilisierung (Verwendung von Natriumplatinchlorid statt Kaliumchlorat), Erhöhung des Bleigehaltes der Eisenlösung und Einführung einer bestimmten Menge von einbasischem Natriumphosphat beheben. Man bereitet sich folgende Vorratslösungen:

I. Normalferrioxalatlösung (siehe Seite 264) . 100 ccm,
Bleioxalat . . . . . 0,8 g,
Natriumphosphat . . . . . 2,5 „
II. Kaliumpalladiumchlorürlösung 1 : 10.
III. Natriumplatinchloridlösung 1 : 10.

Für einen Bogen 50 × 65 cm mischt man von Lösung I 8 ccm, Lösung II 7 ccm und Lösung III 10 — 15 Tropfen, je nach Charakter des zu kopierenden Negativs.

Das Kaliumpalladiumchlorür, zur Tonung von Silberkopien verwendet, gibt in sehr verdünnter Lösung mit Zitronensäure und Kochsalz sepiabraune bis schwarze Töne. Ein solches Tonbad nach A. Kelly und H. Humley[2]) ist folgendes:

Kaliumpalladiumchlorür . . . . . 5 g,
Kochsalz . . . . . 50 „
Zitronensäure . . . . . 60 „
Wasser . . . . . 1200 ccm.

Aehnliche Tonbäder, aber mit $PdCl_4$, wurden von Ardasser und Mercier (Essigsäure statt der Zitronensäure) empfohlen. Der Fehler aller dieser Bäder ist die beim Fixieren auftretende Gelbfärbung der Weißen. Dies vermeidet K. Krebs in Offenbach a. M., D. R. P. Nr. 226293 und 226294 (1898), durch Verwendung von Oxalsäure und Fixieren in warmer Salmiaklösung (Paloxaltonung). — Die Palladiumtonbäder geben warme braunschwarze Töne; werden blaustichig schwarze Töne gewünscht, so ist eine kombinierte Goldplatintonung anzuwenden. Verfasser empfiehlt folgenden Vorgang: Boraxgoldtonbad bis zur rötlichen Tonung, dann Palladiumtonbad: Wasser 1000 ccm, PdK_2Cl_4 1 g, NH_4Cl 50 — 100 g, Natriumglykolat 10 g, Bernsteinsäure 4 g. Hierauf ein Bad von Ammoniak verdünnt (1 : 10) und schließlich Fixierbad (10% Fixiernatronlösung), Valenta[3]).

Ferner wurde Palladiumdichlorid zum Tonen von Diapositiven auf Kollodiumplatten für Projektionszwecke empfohlen (J. Barlett[4])).

Palladiumchlorid (Palladiumtetrachlorid) $PdCl_4$, Mol.-Gew. 248,7 entsteht beim Auflösen von Palladium in Königswasser, zersetzt sich aber beim Eindampfen in Palladiumchlorür und Chlor (siehe oben). Es ist ein zinnoberrotes Pulver, welches mit den Chloriden der Alkalimetalle kristallisierte Doppelsalze liefert.

Palladiumjodür (Palladiumdijodid) PdJ_2, Mol.-Gew. 360,5, bildet einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der beim Fällen eines Palladiumoxydulsalzes mit Jodkalium entsteht.

Palladiumsulfat $PdSO_4 + 2H_2O$ erhält man durch Auflösen von Palladium in Schwefelsäure, es bildet braune, in Wasser leicht lösliche Kristalle, welche sich bei großem Wasserüberschuß leicht zersetzen.

---

1) Phot. Korresp. 1918, S. 271.
2) Phot. News 1896, S. 423; vgl. Eders Handb. d. Phot., Bd. 4, S. 66.
3) Phot. Korresp. 1916, S. 165.
4) Amer. Journ. Phot. 1896, S. 298.

Osmium.

Symb. = Os. Atomgewicht 190,9 (191).

Das Osmium wird aus den Rückständen von der Herstellung des reinen Platins gewonnen und ist dem Ruthenium sehr ähnlich. Osmium ist der schwerste aller bekannten Körper (spezifisches Gewicht 22,48), schmilzt bei 2500 ° C, deshalb wird es zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Glühlampen verwendet. Salpetersäure und Königswasser oxydieren es zu Ueberosmiumsäureanhydrid.

Von den Verbindungen des Osmiums ist das Chlorür $OsCl_2$, Mol.-Gew. 261,2, welches beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom in Form dunkelgrüner nadelförmiger Kristalle erhalten wird, zu erwähnen, dessen Doppelsalz Ammoniumosmiumchlorür zu Tonungszwecken dienen kann. Lösungen dieses Salzes tonen Silberbilder mit sepiabrauner Farbe.

Mercier[1]) empfiehlt folgendes Tonbad zum Tonen von Silberkopien:

Osmiumammoniumchlorür	1,5 g,
Kaliumosmiat	0,1 „
Essigsäure	15 „
Wasser	1000 „

Beim Schmelzen von Osmium mit Kaliumhydroxyd und Salpeter entsteht Kaliumosmiat K_2OsO_4, welches aus wässeriger Lösung in dunkelvioletten Oktaedern kristallisiert und gleichfalls zu Tonungszwecken Verwendung finden kann.

Außer den bereits beschriebenen Elementen findet sich in den Platinerzen noch Ruthenium, Symb. = Ru, Atomgewicht 101,7 (spezifisches Gewicht 12,6, Schmelzpunkt 1800 ° C), welches sich dem Osmium anschließt, ferner Rhodium, Symb. = Rh, Atomgewicht 102,9, und Iridium, Symb. = Ir, Atomgewicht 193,1.

Das Rhodium hat das spezifische Gewicht 12,6, ist weiß, spröde und viel schwieriger schmelzbar als Platin (sein Schmelzpunkt liegt bei 1970 ° C). Im reinen Zustande ist es unlöslich in Königswasser, im pulverförmigen Zustande oxydiert es sich beim Erhitzen an der Luft zu Rhodiumoxyd RhO_2, welches ein braunes, in Säuren unlösliches Pulver bildet.

Das Iridium hat das zweithöchste spezifische Gewicht (22,4), ist stahlgrau, spröde, sehr schwer schmelzbar (Schmelzpunkt 2225 ° C), nicht flüchtig und gibt mit Platin eine sehr feste Legierung, welche zur Herstellung chemischer Gerätschaften dem reinen Platin vorgezogen wird.

Die Iridiumsalze verhalten sich photographisch den Platinsalzen sehr ähnlich. Sowohl Rhodium- als auch Iridiumsalze wurden wiederholt zu Tonungszwecken für Silberbilder empfohlen.

Sellon[2]) erhielt mit Rhodiumchlorid braune Töne, mit Iridium aber eine geringe Tonung. Mercier[3]) dagegen erhielt mit Rhodium-

1) Eders Jahrb. f. Phot. f. 1891, S. 517.
2) Phot. Arch. 1864, S. 312.
3) Virages et fixages 1893, Bd. 2, S. 19.

natriumchlorid schlechte gelbliche Töne, auch Rutheniumsalze wirkten schlecht; dagegen erhielt er mit Iridiumkaliumchlorid-Tonbädern schwarzviolette Töne, ähnlich wie bei der Goldtonung.

Mercier verwendet folgendes Tonbad: Iridiumkaliumchlorid 1,5 g Natriumtartrat 0,15 g, Wasser 100 ccm; man kocht 2 Minuten lang und setzt dann zu dieser Lösung 400 ccm Wasser und 10 g Essigsäure.

Natürliches System der Elemente.

Ordnet man die sämtlichen Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte in eine Reihe, so ändern sich die Eigenschaften der Elemente von Glied zu Glied, so daß nach einer bestimmten Anzahl von Gliedern sich die früheren Eigenschaften oder ihnen naheliegende wiederholen (Lothar Mayer, D. Mendelejew, Periodisches System der Elemente).

Dadurch, daß einander ähnliche Elemente durch eine gewisse Anzahl anderer getrennt sind, gliedert sich in diesem System ihre Folge in fünf Perioden, von denen sich drei wieder in Unterabteilungen, sogenannte Reihen, zerlegen lassen. Wenn die einander ähnlichen Elemente untereinander geschrieben werden, ergibt sich folgende Anordnung (siehe Tabelle Seite 274[1]).

Nach dem periodischen System sind die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte; d. h. mit steigendem Atomgewicht wandeln sich die Eigenschaften gesetzmäßig derart ab, daß Elemente, die einander ähnlich sind, in bestimmten Intervallen auftreten. Der Wasserstoff mit dem niedrigsten Atomgewicht bleibt dabei — wie dies seiner Natur entspricht — außer Vergleich.

Die erste Periode von acht Elementen führt von Helium zu Fluor, die zweite, gleichfalls achtgliedrig, von Neon zu Chlor, die dritte, aus 18 Gliedern und einer Lücke bestehend, von Argon zu Brom. Wenn die Elemente so angeordnet werden sollen, daß die einander verwandten in ein und derselben „Gruppe“ stehen, muß diese Periode — ebenso wie die nächste, die vierte — in zwei „Reihen“ getrennt werden; in der dritten Reihe muß Kalium mit Argon den Platz tauschen, in der achten Gruppe sind Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel zusammenzufassen; und die vierte Reihe endlich muß mit einer Lücke beginnen.

Die vierte Periode führt durch zwei Reihen von Krypton zu Jod — wiederum von einem Edelgas zu einem Halogen; die fünfte Reihe endet, der dritten entsprechend, mit der Rutheniumgruppe; die sechste Reihe muß, wie die vierte, mit einer Lücke beginnen und führt dann von Silber zu Jod, ähnlich wie die vierte von Kupfer zu Brom. Am Ende der sechsten Reihe ist, wie am Anfang der dritten, ein Platztausch nötig; hier zwischen Tellur und Jod.

Die fünfte Periode ist in vier lückenvolle Reihen zu teilen, um die ihr angehörenden Elemente in die passenden Gruppen ein-

1) Richter, Lehrb. d. anorg. Chemie 1914, 13. Aufl. Verlag von Klinger.

Periode	Reihe	1. Gruppe	2. Gruppe	3. Gruppe	4. Gruppe	5. Gruppe	6. Gruppe	7. Gruppe	8. Gruppe
I.	1.	Helium 3,99	Lithium 6,94	Beryllium 9,1	Bor 11,0	Kohlenstoff 12,00	Stickstoff 14,01	Sauerstoff 16,00	Fluor 19,0
II.	2.	Neon 20,2	Natrium 23,00	Magnesium 24,32	Aluminium 27,1	Silizium 28,3	Phosphor 31,04	Schwefel 32,07	Chlor 35,46
III.	3.	Argon ! 39,88	Kalium ! 39,10	Kalzium 40,07	Skandium 44,1	Titan 48,1	Vanadin 51,0	Chrom 52,0	Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel 54,93 — 58,97
	4.	—	Kupfer 63,57	Zink 65,37	Gallium 69,9	Germanium 72,5	Arsen 74,96	Selen 79,25	Brom 79,92
IV.	5.	Krypton 82,9	Rubidium 85,45	Strontium 87,63	Yttrium 89,0	Zirkonium 90,6	Niob 93,5	Molybdän 96,0	Ruthenium, Rhodium, Palladium 101,7 — 106,7
	6.	—	Silber 107,93	Kadmium 112,40	Indium 114,8	Zinn 119,0	Antimon 120,2	Tellur ! 127,6	Jod ! 126,92
V.	7.	Xenon 130,2	Cäsium 132,81	Barium 137,37	Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym 139,0 — 144,3	—	—	—	—
	8.	—	—	—	Gadolinium, Thulium, Ytterbium[1] 157,3 — 172,0	—	Tantal 181,5	Wolfram 184,0	Osmium, Iridium, Platin 190 9 — 195,2
	9.	—	Gold 197,2	Quecksilber 200,6	Thallium 204,0	Blei 207,10	Wismut 208,0	—	—
	10.	—	—	Radium 226,4 mit Niton (222,4)	—	Thor 232,4	—	Uran 238,5	—

1) Außerdem wohl auch noch Dysprosium, Europium, Erbium, Lutetium, Samarium.

zuordnen, auch müssen die lanthan-, gadolinium- und osmium-ähnlichen Elemente zusammengefaßt werden, damit diese Periode und mit ihr das ganze System nicht auseinandergesprengt werde.

Auf diese Weise geordnet, finden sich in den einzelnen Gruppen die natürlichen Familien der Elemente; in der ersten Gruppe die Edelgase, in der zweiten die Alkalimetalle, und zum Teil abwechselnd damit, die einander vielfach ähnelnden Metalle Kupfer, Silber, Gold; in der dritten Gruppe die Metalle der alkalischen Erden und später Zink, Kadmium und Quecksilber, ähnlich wie Kupfer, Silber, Gold in Gruppe 2. Als Element mit höchstem Atomgewicht finden wir in Gruppe 3 das Radium, dessen Stellung der von Thor in Gruppe 5 und Uran in Gruppe 7 entspricht, die zu ihm in enger Beziehung stehen.

In Gruppe 4 finden sich außer Bor und Aluminium nur seltene Elemente, zum Teil solche mit eigentümlich unbestimmtem Charakter. In Gruppe 5 stehen neben Kohlenstoff und Silizium die gleichfalls vierwertigen Metalle Germanium, Zinn und Blei, ferner die der Untergruppe Titan, Zirkonium und Thor; in Gruppe 6 die Phosphortriade, der Stickstoff vorangeht und Wismut folgt; daneben die Untergruppe Vanadin, Niob und Tantal. In der siebenten Gruppe treffen sich die Elemente der Schwefeltrias und die untereinander verwandten, säurebildenden Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram; die achte Gruppe enthält alle Halogene, dazwischen Eisen und die ihm ähnlichen Metalle Kobalt und Nickel, denen auch — weniger passend — Mangan angeschlossen werden muß; ferner, in zwei Abteilungen gesondert, die sogenannten Platinmetalle.

Da sich die Elemente einer Gruppe voneinander unterscheiden wie etwa die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, nennt man sie homologe Elemente; die in zwei Gruppen nebeneinander stehenden bezeichnet man als heterologe.

In den homologen sowohl, wie in den heterologen Reihen nehmen chemische und besonders physikalische Eigenschaften von Glied zu Glied entweder zu oder ab, z. B. das spezifische Gewicht, das Atomvolum, die Dehnbarkeit, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit; die Leitfähigkeit für Wärme und für Elektrizität; auch die Valenz, die Aeußerungen metalloider oder metallischer Natur.

Wie man sieht, sind in diesem System die längst als zusammengehörig oder als verwandt erkannten Elemente auch hier zusammenstehend. Mendelejeff hat auf Grund des natürlichen Systems die Existenz damals noch unentdeckter Elemente (Gallium, Skandium, Germanium) und deren Eigenschaften vorausgesagt, was für den tatsächlichen Zusammenhang der Eigenschaften der Elemente mit der Größe des Atomgewichtes spricht und ein Beweis dafür ist, daß das Atomgewicht eine Fundamentaleigenschaft der Atome bildet.

Spektralanalyse.

Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß gewisse Salze, wenn man sie in die Flamme eines Heizbrenners bringt, diese verschieden färben (Natrium — gelb, Strontium und Lithium — rot, Kalium — violett, Kalzium — orangerot usw.), und man kann daher aus der Flammenfärbung einen Rückschluß auf das Vorhandensein gewisser Elemente ziehen, aber nur dann, wenn nicht mehrere die Flamme färbende Körper gleichzeitig vorhanden sind, da sonst eine Färbung die andere verdeckt, wie das z. B. bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalium und Natrium der Fall ist. In diesem Falle kann man sich allerdings durch Vorschaltung eines Lichtfilters aus Kobaltglas, welches die gelben Strahlen des Natriums nicht durchläßt, helfen, in anderen Fällen aber reichen solche Mittel nicht mehr aus. Sicher aber wird man zum Ziele gelangen, wenn man das Licht in geeigneter Weise in seine farbigen Bestandteile zerlegt, indem man es z. B. durch einen feinen Spalt auf ein Glasprisma fallen läßt. Der Lichtstrahl wird durch das Prisma gebrochen und von seinem Wege abgelenkt. Diese Ablenkung ist für jede Farbe eine andere, daher man bei Betrachtung von weißem Lichte (Kerzenlicht usw.), welches aus verschiedenfarbigen Strahlen besteht, ein farbiges Band erhält, das man Spektrum nennt. Das Spektrum zeigt die Farben des Regenbogens, und man kann darin die Hauptfarben Rot, Orange, Gelb, Gelbgrün, Grün, Zyanblau, Indigo und Violett unterscheiden. Die roten Strahlen werden am wenigsten, die violetten am stärksten abgelenkt, weshalb man das rote Ende des Spektrums auch als das weniger brechbare, das violette als das brechbarere Ende bezeichnet. Jedes reinweiße Licht gibt ein ununterbrochenes (kontinuierliches) Spektrum; anders verhält sich die Sache, wenn man das Licht einer der bereits erwähnten, gefärbten Flammen oder das Licht, welches man erhält, wenn zwischen Metallspitzen ein kräftiger, durch eingeschaltete Leidener Flaschen verstärkter Induktionsfunke (Flaschenfunke) überspringt, durch das Prisma gehen läßt. In diesen Fällen erhält man ein Spektrum, welches nur aus einzelnen farbigen Streifen besteht (Linienspektrum). Diese farbigen Streifen, Spektrallinien, sind bei den verschiedenen Elementen verschieden und ist die Lage derjenigen Spektrallinien, welche einem Element zukommen, stets dieselbe, so daß jedes Element gewisse Linien gibt, welche eben nur bei diesem und bei keinem anderen Element auftreten. So gibt z. B. die Natriumflamme eine gelbe, die Kaliumflamme eine rote und violette Linie.

Wenn man in den Strahlengang des weißen Lichtes eine Farbstofflösung einschaltet, so erhält man ein Spektrum, das durch verschiedene schwarze Streifen (Bänder) unterbrochen erscheint und dessen Betrachtung uns gestattet, jene Lichtstrahlen zu erkennen, welche die Farbstofflösung durchläßt. Wir nennen ein solches Spektrum Absorptionsspektrum.

Die Methode, mit Hilfe dieser Erscheinungen das Vorhandensein eines Elementes festzustellen, die Spektralanalyse, wurde

von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1860 entdeckt und in die Wissenschaft eingeführt. Sie gestattet uns, aus den Lichterscheinungen von glühenden Gasen und Dämpfen die Anwesenheit der verschiedenen Elemente mit größter Präzision zu konstatieren, und zwar nicht nur auf unserer Erde, sondern auch bei den verschiedenen Himmelskörpern, wodurch es uns möglich wurde, einen Schluß auf deren Zusammensetzung zu ziehen, und führte zur Entdeckung einer Anzahl seltener Elemente. So entdeckten Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1860 die beiden seltenen, dem Kalium sehr ähnlichen Elemente Caesium und Rubidium, Reich und Richter das seltene Indium, Lecoque de Boisbeaudran das Gallium usw.

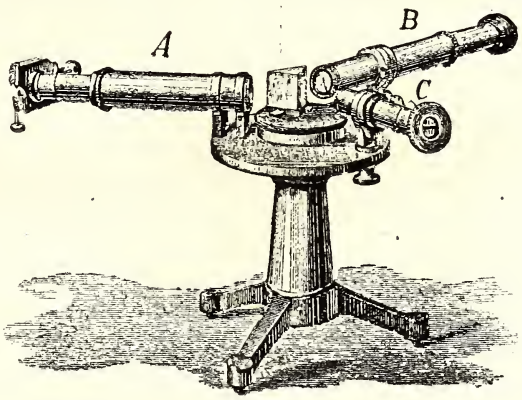

Abb. 8.

Die zur Beobachtung der Spektralerscheinungen dienenden Apparate nennt man Spektroskope. Dieselben bestehen gewöhnlich aus einem Glasprisma, welches auf einer mit schwerem Fuß versehenen Eisenplatte montiert ist (Abb. 8). Das Rohr *A* trägt an dem vom Prisma abgewendeten Ende einen verstellbaren Spalt, welcher bei besseren Instrumenten aus Platiniridium oder aus hochpoliertem Stahl angefertigt ist.

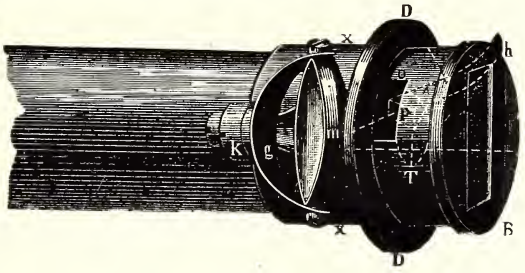

Abb. 9.

Die durch diesen Spalt eintretenden Lichtstrahlen passieren das Prisma, und man beobachtet das entstandene Spektrum durch das Fernrohr *B*, in dessen Gesichtsfeld gleichzeitig eine Skala (*C*) sichtbar ist, welche Einrichtung ein Ermitteln der relativen Lage der Linien ermöglicht.

Einfache, für viele photochemische Zwecke ausreichende und gut verwendbare Instrumente sind die sogenannten Taschenspektroskope à vision directe (siehe Abb. 9), wie solche z. B. die Firma Schmidt & Hänsch in Berlin liefert. Diese Apparate bestehen aus einem etwa 20 cm langen Rohr, welches vorn einen verstellbaren Spalt hat, hinter dem sich eine Anzahl von 3 bis 5 Glasprismen befinden. Das Spektrum wird durch ein einstellbares Okular betrachtet, und es gestattet der Apparat, durch gleichzeitige Einstellung einer Glasskala, auch orientierende Messungen vorzunehmen.

Spektroskope, welche gleichzeitig eine photographische Aufnahme des Spektrums gestatten, heißen Spektrographen. Ein für die Zwecke des Photochemikers sehr brauchbares derartiges Instrument ist der sogenannte Vogelsche Glasspektrograph, dessen kleineres Modell (à vision directe) in Abb. 10 u. 11 dargestellt ist.

Dasselbe besteht aus einer verstellbaren Spaltvorrichtung *r*, dem Prismensystem und der Linse im Rohr *S* und der Kamera *K*. Der Apparat, welcher im photochemischen Laboratorium der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien in Verwendung steht, ist fix auf die Mattscheibe bei *VR* eingestellt und mit Stativ und einer Vorrichtung zum Einstellen auf die Sonne oder eine andere Lichtquelle (während der Exposition) versehen. Die Kassette ist so eingerichtet, daß mittels Riegelverschiebung fünf Aufnahmen nacheinander auf einer Platte (13×18 cm) gemacht werden können.

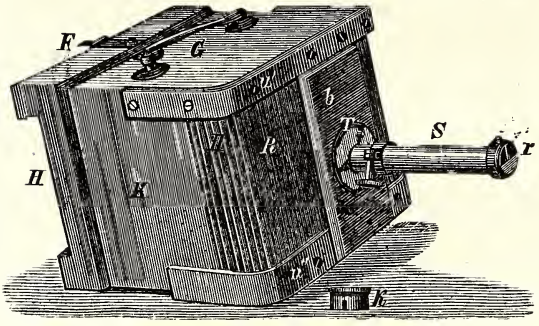

Abb. 10.

Bei den bisher betrachteten Apparaten geschah die Zerlegung des Lichtes in seine Bestandteile mit Hilfe eines Prismas; dieselbe läßt sich aber auch mit anderen Mitteln durchführen. Läßt man z. B. einen weißen Lichtstrahl auf eine mit sehr vielen parallel geritzten Linien versehene hochpolierte Platte aus Spiegelmetall fallen, so erhält man ein sehr brillantes Spektrum (Beugungsspektrum). Neuerer Zeit verwendet man mit Vorliebe solche „Gitter“ welche die Linien auf einen Hohlspiegel mit großem Krümmungsradius parallel angeordnet enthalten. Diese „Konkavgitter“, geben Spektren von großer Klarheit, in denen die Lage der Linien den Wellenlängen direkt proportional ist. Sie werden deshalb bei Spektralarbeiten allgemein den Prismen, bei welchen dies nicht der Fall ist, vorgezogen.

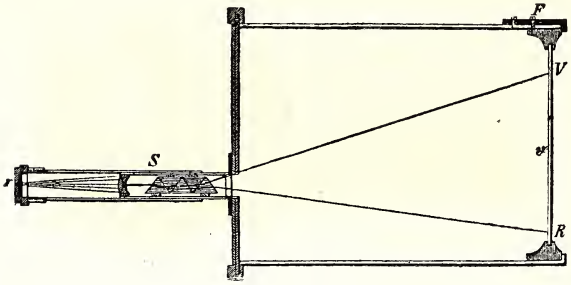

Abb. 11.

Läßt man das Sonnenlicht auf den Spalt des Spektroskopes fallen, so wird man in demselben ein kontinuierliches Spektrum sehen, welches von einer großen Zahl schwarzer Linien durchsetzt

erscheint. Durch Vergleich der Lage dieser Linien mit den Linien irdischer Elemente konnte konstatiert werden, daß die Sonnenatmosphäre fast alle irdischen Elemente in Dampfform enthält. Die Linien des Sonnenspektrums wurden von Fraunhofer entdeckt und werden nach demselben Fraunhofersche Linien genannt. Das Auftreten desselben im Sonnenspektrum erklärt sich einfach durch den Umstand, daß der glühende Sonnenkern weißes Licht aussendet, welches die Dampfatmosphäre der Sonne passieren muß; dabei werden von den glühenden Gasen alle jene Lichtstrahlen zurückgehalten, welche sie selbst aussenden, und das farbige Sonnenspektrum zeigt daher an den betreffenden Stellen dunkle Linien. Die stärksten Linien des Sonnenspektrums werden allgemein mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet und dienen zur Orientierung bei verschiedenen Untersuchungen über Absorption von Lichtstrahlen u. dgl. Die untenstehende Tabelle gibt die denselben entsprechenden Wellenlängen in Angströmschen Einheiten (A. E. = $^1/_{10}$ $\mu\mu$ ($\mu\mu$ = Milliontel Millimeter) an.

Farbe	Fraunhofersche Linie	Wellenlänge (A. E.)	Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen	Farbe	Fraunhofersche Linie	Wellenlänge (A. E.)	Entsprechendes Element	Schwingungszahl in Billionen
	y	8990,4	—	334		K	3933,82	Ca	763
		8986,5	—	334		L	3820,44	Fe	785
	X_{IV}	8806,1	—	341		M	3727,78		
Infrarot	X_{III}	8661,4	—	346			3727,63	Fe	805
	X_{II}	8541,8	—	351			3727,06		
	X_I	8497,0	—	353		N	3581,35	Fe	838
	Z	8226,4	—	365		O	3441,16	Fe	872
	A	7594,06	O	395			3440,76		
Rot	B	6870,25	O	437		P	3361,33	Ti	893
	B	6870,12	O			Qu	3286,90	Fe	913
Grenze des Orange	C	6563,05	H	457		R	3179,45	Ca	943
	D	5896,16	Na	509		S_1	3102,00	Ni	967
Gelb	D	5890,19					3101,68		
	E	5270,56	Fe	569		S_2	3100,79	Fe	968
Grün		5269,72					3100,09		
	b_1	5183,79	Mg	579		s	3100,00		
Zyanblau	F	4861,53	H	619		T	3047,73	Fe	985
Indigo	G	4308,08	Fe	396			3021,17	Fe	993
Violett	h	4102,00	H	731		U	3020,61		
	H	3968,62	Ca	760			2948,90	Fe	1018
							2948,25		

Ultraviolett

Das menschliche Auge sieht nur einen Teil der hier verzeichneten Linien, und zwar ist die Beobachtung mit dem Auge von etwa $\lambda = 820$ bis $\lambda = 370$ $\mu\mu$ möglich. Auf der photographischen Platte reicht das Spektrum viel weiter gegen das brechbarste Ende. Bei Verwendung von Quarzprismen und Quarzlinsen an Stelle der gläsernen (Quarzspektrograph) kann es

auf diesem Wege sogar bis $\lambda = 200\ \mu\mu$ beobachtet werden. Man nennt die Strahlen im brechbareren Teil des Spektrums, welche mit dem Auge nicht mehr betrachtet werden können, ultraviolette Strahlen.

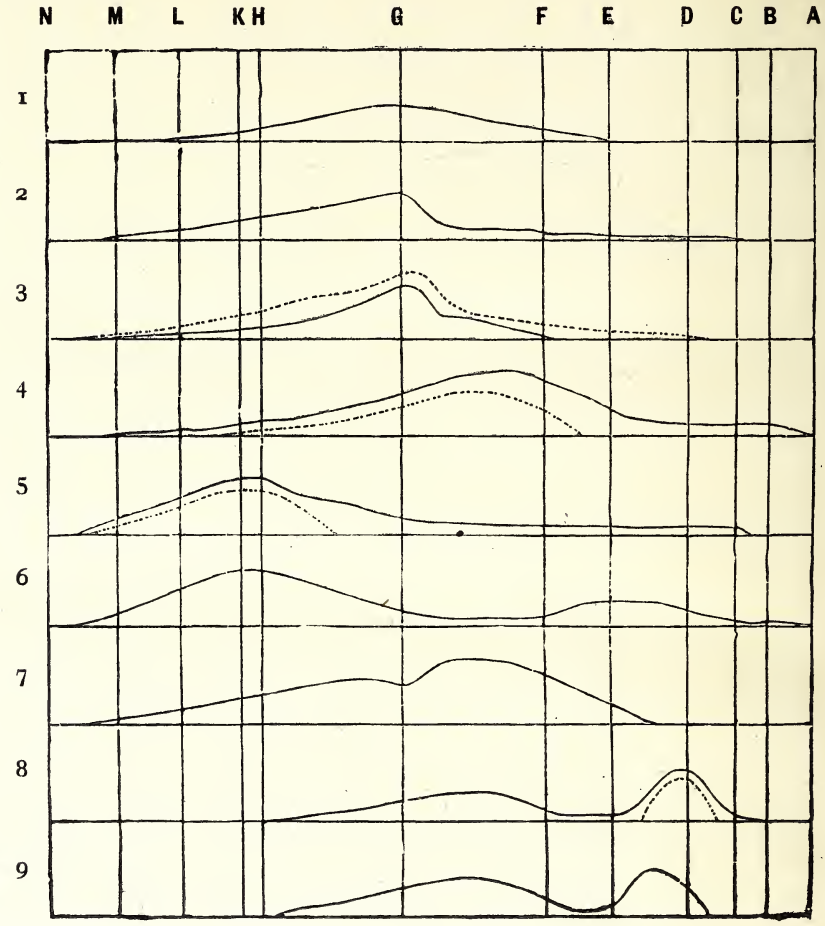

Abb. 12.

1. Papier mit Silbernitrat (kopiert). — 2. Jodsilber mit Silbernitratüberschuß auf Papier (kopiert). — 3. Jodsilber mit Silbernitratbad, nasses Kollodiumverfahren mit saurer Eisenvitriolentwicklung. — 4. Bromsilber mit überschüssigem Silbernitrat auf Papier (kopiert); die punktierte Linie entspricht der Schwärzung bei kürzerem Kopieren, ganz ähnlich ist die Wirkung auf Bromsilber mit Silbernitratbad beim nassen Kollodiumverfahren mit saurer Eisenvitriolentwicklung. — 5. Chlorsilber und Silbernitrat auf Papier (kopiert). — 6. Chlorsilber, welches im Lichte violett angelaufen war (Bildung von Photochlorid) und dann erst dem Spektrum ausgesetzt wurde; ähnlich ist die Wirkung, wenn Chlorsilbergelatine oder Kollodium vorbelichtet und dann mit Ferrozitrat entwickelt wurde. — 7. Jodbromkollodium im nassen Kollodiumverfahren mit saurer Eisenvitriolentwicklung. — 8. Eosinsilberhaltiges Bromsilber mit Silbernitrat im nassen Kollodiumverfahren mit saurer Eisenvitriolentwicklung. — 9. Eosinhaltiges Bromsilber in der Gelatineemulsion mit alkalischem Pyroentwickler.

Auch das weniger brechbare Ende enthält ein Gebiet, das sich der okularen Beobachtung entzieht, jedoch Strahlen umfaßt, welche eine relativ große Wellenlänge besitzen, die sogenannten infraroten Strahlen.

Die Strahlen des Spektrums zeigen eine sehr differierende Wirkung auf verschiedene lichtempfindliche Körper. Für die Silber-, Eisen-, Chrom- und Uransalze, welche in der Photographie Verwendung finden, sind die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen am wirksamsten, während rote und gelbe Strahlen ohne Wirkung bleiben; diese letzteren Strahlen sind aber jene, welche dem Auge am hellsten erscheinen. Bei Silbersalzen erstreckt sich die Wirkung des Sonnenspektrums vom Blau gegen das brechbarere Ende des Spektrums bis weit ins Ultraviolett und ist für die verschiedenen gebräuchlichen Silbersalze verschieden, wie aus Abb. 12 (S. 280), in welcher das Ansteigen der Kurven die steigende Lichtwirkung zum Ausdruck bringt, zu ersehen ist[1]).

Für derartige Untersuchungen, für Untersuchungen über das Sensibilisierungsvermögen von Farbstoffen für verschiedene Silberverbindungen, Prüfung von Lichtfiltern (Gläsern, Farbstofflösungen u. dgl.) und viele andere in das Gebiet der Photochemie einschlägige Arbeiten ist der Spektralapparat dem Photochemiker heute unentbehrlich geworden.

Während bei Untersuchungen im sichtbaren Teil, wenn es sich um Prüfung von Farbenfiltern, Dunkelkammerscheiben und ähnliches handelt, das Taschenspektroskop (siehe Seite 277) sehr gute Dienste leistet, muß in allen Fällen, wo die Wirkung des Sonnenspektrums auf die photographische Platte studiert werden soll, zum Spektrographen gegriffen werden. Für Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes im brechbarsten Teil des Spektrums genügt auch der Glasspektrograph nicht mehr, sondern ist der Quarzspektrograph bzw. ein geeigneter Gitterspektrograph in Anwendung zu bringen[2]).

1) Éders Handb. d. Phot., I. Bd., 3. Teil (1912), S. 24.

2) Beschreibung der Flammen-, Bogen- und Funkenspektren der meisten Elemente sowie Abbildungen der mittels Glas-, Quarz- und Gitterspektrographen erhaltenen Spektren siehe Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren, Wien 1911.

GETTY RESEARCH INSTITUTE
3 3125 01157 1128